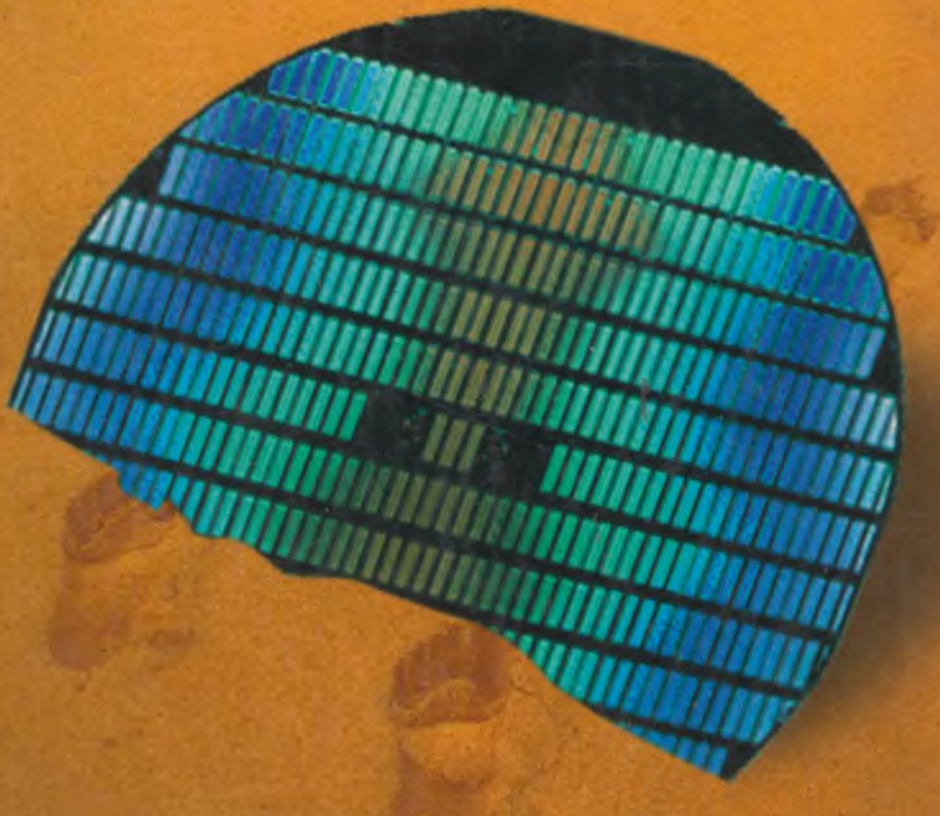
МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

В. В. ПАСЫНКОВ
В. С. СОРОКИН

УЧЕБНИК



ББК 32.85
П 19

Пасынков В. В., Сорокин В. С.

П 19 Материалы электронной техники: Учебник. 6-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2004. — 368 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 5-8114-0409-3

В книге изложены основы строения материалов и физики явлений, происходящих в проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалах, их электрические и магнитные свойства, а также сведения о технологии производства важнейших материалов и их применения.

ББК 32.85

Рецензент:
кафедра микроэлектроники
Минского радиотехнического института
(зав. кафедрой чл.-кор. АН республики Беларусь,
д-р. техн. наук, профессор *В. А. ЛАБУНОВ*)

Обложка
С. ШАПИРО, А. ОЛЕКСЕНКО

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2004.
© В. В. Пасынков, В. С. Сорокин, 2004.
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2004.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с разработкой и освоением новых материалов. Именно материалы стали ключевым звеном, определяющим успех многих инженерных решений при создании сложнейшей электронной аппаратуры. Поэтому изучению материалов в вузах отводится значительное место.

Практика постоянно предъявляет все более жесткие и разнообразные требования к свойствам и сочетанию свойств у материалов. Соответственно растет количество и номенклатура материалов. В настоящее время число наименований материалов, применяемых в электронной технике для различных целей, составляет несколько тысяч. При любом использовании материалов предполагается некоторый отбор. Его можно произвести, зная свойства материалов или проделав необходимые эксперименты по выявлению этих свойств. В большинстве случаев отбор только по одному свойству не дает удовлетворительного результата. Как правило, при решении инженерных задач требуется искать компромиссное решение, исходя из комплекса свойств. Например, проводниковые материалы должны обладать высокой электрической проводимостью и одновременно быть механически прочными, коррозионно-устойчивыми, термостабильными и т. п. Поэтому конструкторам и инженерам необходимы знания о закономерностях поведения материалов в различных условиях эксплуатации. Перед специалистами нередко возникают задачи и более сложные: не просто подобрать материал, удовлетворяющий комплексу требований, а синтезировать его с заранее заданными свойствами. Способность человека управлять природой материала явилась величайшим шагом на пути научно-технического прогресса. Реализация этого шага оказалась возможной лишь благодаря установлению тесной взаимосвязи между микроскопическим строением вещества и его макроскопическими свойствами.

По наиболее общей классификации материалов электронной техники их делят на четыре класса: проводники, полупроводники, диэлектрики и магнитные материалы. В настоящем издании книги вначале рассматривается класс проводников электрического тока с последующим переходом к полупроводникам, диэлектрикам и магнитным материалам. При этом удается лучше соблюсти систему логических связей с

точки зрения последовательности изложения, введения и обоснования новых терминов и понятий.

Изложение всех основных разделов, посвященных различным классам материалов, построено по единой схеме, включающей в себя раскрытие физической сущности явлений и процессов, происходящих в материалах при их взаимодействии с электромагнитным полем, анализ свойств материалов в различных условиях их эксплуатации, а также особенности технологии и наиболее важные области применения в приборах и устройствах электронной техники.

Поскольку курс «Материалы электронной техники» является базой для многих специальных дисциплин конструкторско-технологического профиля, то научно-методическое содержание учебника направлено на формирование у будущих специалистов принципов физического и инженерного подхода к оценке возможностей использования материалов в конкретных элементах и устройствах электронной техники.

При подготовке настоящего учебника были учтены предложения и замечания, содержавшиеся в отзывах на предыдущее издание книги с тем же названием. В частности, несколько сокращен объем, отводимый на изучение электрорадиоматериалов общего назначения. Вместе с тем, сделан гораздо больший акцент на важнейшие и сравнительно новые материалы, используемые в электронной технике. К их числу относятся кремний, германий, полупроводниковые химические соединения и твердые растворы на их основе, сверхпроводящие металлы и сплавы, жидкие кристаллы, материалы квантовой электроники и др.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Изобретение радио великим русским ученым А. С. Поповым открыло новую эру в развитии науки и техники.

В 20-е годы были построены лишь единичные радиостанции, мощность которых составляла всего десятки ватт, а теперь территория Советского Союза покрыта широкой сетью крупных радиовещательных станций.

Однако значение современной радиотехники не ограничивается только радиовещанием и связью. На базе радиотехники развивается радиофизика, радионавигация, радиолокация, радиотелемеханика, радиоастрономия, радиоспектроскопия, радиометеорология, электронная автоматика, вычислительная и ядерная ускорительная техника. Все перечисленное объединяется под общим термином *радиоэлектроника*.

О выдающихся достижениях отечественной радиоэлектроники свидетельствует создание сверхмощных синхрофазотронов и ускорителей, различных быстродействующих электронных вычислительных машин, приборов автоматизации производственных процессов и высокочастотной обработки материалов, радиотелескопов, молекулярных усилителей и квантовых генераторов.

Величественными событиями второй половины нашего века явились успешные запуски искусственных спутников Земли, космических кораблей с космонавтами и космических ракет на Луну, вокруг Луны, на Венеру, Марс и другие планеты, которые были выведены на орбиту и управлялись с помощью отечественных электронных приборов; с космическими кораблями поддерживалась регулярная радиосвязь, причем информацию получали десятки радиостанций Советского Союза.

Чтобы обеспечить развитие радиоэлектроники, потребовалось огромное количество радиодеталей и радиокомпонентов. В послевоенное десятилетие резисторы, конденсаторы, индуктивные катушки, электронные лампы и полупроводниковые приборы стали изготовляться в миллионных и миллиардных количествах.

Собираемая из разнородных деталей электронная аппаратура во многих случаях была громоздкой, тяжелой и недостаточно надежной. Так, средний телевизор содержал порядка тысячи радиодеталей и

электронных приборов, занимая объем около 20 л. Плотность монтажа в нем составляла 0,05 дет/см³, а надежность соединений была невысока главным образом из-за того, что осуществлялась с помощью пайки. При такой плотности радиоэлектронное оборудование большого самолета или баллистической ракеты должно было бы занять объем в несколько кубометров. Кроме того, создание современных электронных вычислительных машин из огромного количества «старых» деталей и «старыми» методами оказалось невозможным, так как не обеспечивалась надежность их эксплуатации.

В конструировании и производстве электронного оборудования возникло и интенсивно развивается новое направление — *микроэлектроника*.

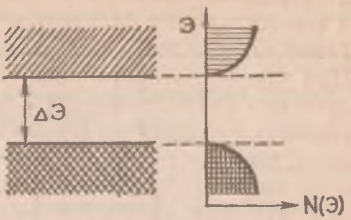
Научной задачей микроэлектроники является обеспечение возможности создания сложнейших кибернетических систем для использования в народном хозяйстве, при освоении космоса, в области биологии, медицины и т. д.

Экономическая задача микроэлектроники заключается в существенном сокращении потребляемых материалов, трудоемкости и капитальных вложений в производство электронной аппаратуры и приборов, а также в снижении энергетических затрат при производстве и эксплуатации, т. е. в существенном удешевлении выпуска продукции и ее использования.

Техническая задача микроэлектроники сводится к сокращению размеров и массы электронной аппаратуры при одновременном увеличении ее надежности и долговечности. Осуществить это можно только за счет минимизации энергетических процессов в электронных схемах. Для решения данной задачи существуют различные пути: уменьшение размеров деталей и элементов, создание новых элементов (полупроводников, активных диэлектриков, ферритов), рациональное размещение элементов, замена навесных соединений печатным монтажом (методами фотолитографии, вакуумным напылением и т. п.), придание элементам одинаковой формы и размеров (модули и микромодули), создание элементов, узлов и целых (интегральных) схем на основе новых принципов пленочной технологии или путем обработки объема полупроводникового материала — получения твердой схемы. Используя различные свойства вещества, удается повышать функциональность элементов и схем и заменять прибор, состоявший в прошлом из нескольких резисторов, конденсаторов и других элементов, специально выращенной и легированной кристаллической системой. Например, пьезодиэлектрик, применяемый в качестве резонатора, эквивалентен узлу, содержащему индуктивные катушки, конденсаторы, резисторы и соединительные проводники. В вычислительных приборах сложную кусочно-линейную аппроксимацию различных математических зависимостей — парабол разных степеней, синусоид, косинусоид и т. д., осуществлявшуюся с помощью набора большого числа резисторов, можно заменить вольт-амперными характеристиками отдельных варисторов.

В настоящее время при планарной технологии удается на подложке в 1 см² разместить до 600 000 функциональных элементов, но и это теоретически еще не предел.

1 Основные сведения о материалах электронной техники



$$N(Э)=\frac{2\pi}{h^3}(2m_n)^{3/2}Э^{1/2}$$

В твердом теле вследствие обменного электронного взаимодействия дискретные энергетические уровни, свойственные изолированным атомам, расщепляются в энергетические зоны. Разрешенные энергетические зоны разделены запрещенными интервалами энергии. Вблизи краев разрешенной зоны плотность состояний в зависимости от энергии изменяется по параболическому закону.

§ 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Материалы, используемые в электронной технике, подразделяют на электротехнические, конструкционные и специального назначения.

Электротехническими (рис. 1.1) называют материалы, характеризуемые определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые в технике с учетом этих свойств.

Практически различные материалы подвергаются воздействиям как отдельно электрических или магнитных полей, так и их совокупности.

По поведению в магнитном поле электротехнические материалы подразделяют на *сильномагнитные* (магнетики) и *слабомагнитные*. Первые нашли особенно широкое применение в технике благодаря их магнитным свойствам.

По поведению в электрическом поле материалы подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

Большинство электротехнических материалов можно отнести к слабомагнитным или практически немагнитным. Однако и среди магнетиков следует различать проводящие, полупроводящие и практически непроводящие, что определяет частотный диапазон их применения.

Проводниковыми называют материалы, основным электрическим свойством которых является сильно выраженная электропроводность. Их применение в технике обусловлено в основном этим свойством, определяющим высокую удельную электрическую проводимость при нормальной температуре.

Рис. 1.1. Классификация материалов электронной техники

Полупроводниковыми называют материалы, являющиеся по удельной проводимости промежуточными между проводниковыми и диэлектрическими материалами и отличительным свойством которых является сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также в большинстве случаев от внешних энергетических воздействий (температуры, освещенности и т. п.).

Диэлектрическими называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. Реальный (технический) диэлектрик тем более приближается к идеальному, чем меньше его удельная проводимость и чем слабее у него выражены замедленные механизмы поляризации, связанные с рассеиванием электрической энергии и выделением теплоты.

При применении диэлектриков — одного из наиболее обширных классов электротехнических материалов — довольно четко определилась необходимость использования как пассивных, так и активных свойств этих материалов.

Пассивные свойства диэлектрических материалов используются, когда их применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Электроизоляционными материалами называют диэлектрики, которые не допускают утечки электрических зарядов, т. е. с их помощью отделяют электрические цепи друг от друга или токоведущие части устройств, приборов и аппаратов от проводящих, но не токоведущих частей (от корпуса, от земли). В этих случаях диэлектрическая проницаемость материала не играет особой роли или она должна быть возможно меньшей, чтобы не вносить в схемы паразитных емкостей. Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора определенной емкости и наименьших размеров, то при прочих равных условиях желательно, чтобы этот материал имел бóльшую диэлектрическую проницаемость.

Активными (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, электролюминофоры, материалы для излучателей и затворов в лазерной технике, электреты и др.

Условно к проводникам относят материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом·м, а к диэлектрикам — материалы, у которых $\rho > 10^{8}$ Ом·м. При этом надо заметить, что удельное

сопротивление хороших проводников может составлять всего 10^{-8} Ом·м, а у лучших диэлектриков превосходить 10^{16} Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в пределах 10^{-5}—10^{8} Ом·м. Хорошими проводниками электрического тока являются металлы. Из 105 химических элементов лишь двадцать пять являются неметаллами, причем двенадцать элементов могут проявлять полупроводниковые свойства. Но кроме элементарных веществ существуют тысячи химических соединений, сплавов или композиций со свойствами проводников, полупроводников или диэлектриков. Четкую границу между значениями удельного сопротивления различных классов материалов провести достаточно сложно. Например, многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков — возбужденным.

Развитие радиотехники потребовало создания материалов, в которых специфические высокочастотные свойства сочетаются с необходимыми физико-механическими параметрами. Такие материалы называют *высокочастотными*.

Для понимания электрических, магнитных и механических свойств материалов, а также причин старения нужны знания их химического и фазового состава, атомной структуры и структурных дефектов.

Совокупность научно-технических знаний о физико-химической природе, методах исследования и изготовления различных материалов составляет основу материаловедения, ведущая роль которого в настоящее время широко признана во многих областях техники и промышленности. Успехи материаловедения позволили перейти от использования уже известных к целенаправленному созданию новых материалов с заранее заданными свойствами.

§ 1.2. ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Основными элементарными частицами, из которых построены все известные нам вещества, являются **протоны**, **нейтроны** и **электроны**.

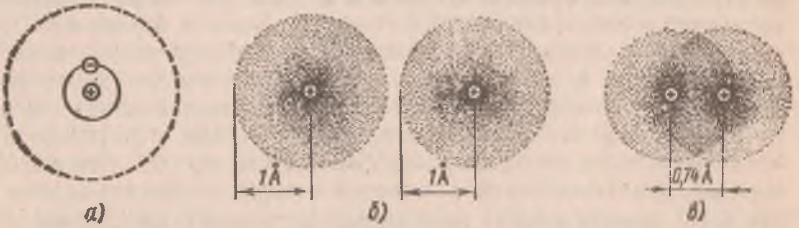


Рис. 1.2. Структура атома и молекулы водорода:

а — простейшая планетарная модель водородного атома (пунктиром показана разрешенная, но не занятая электроном в невозбужденном состоянии атома, орбита); *б* — квантовомеханическая модель электронной структуры двух уединенных атомов водорода; *в* — то же, для молекулы водорода (точками показана плотность заряда электрона)

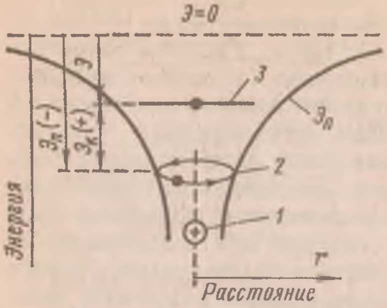


Рис. 1.3. Энергетические соотношения для простейшей модели атома водорода:

1 — ядро; *2* — орбита с электроном (для наглядности показана с наклоном); *3* — энергетический уровень электрона

Из протонов и нейтронов состоят атомные ядра; электроны заполняют оболочки атома, компенсируя положительный заряд ядра.

Атом водорода состоит из одного протона и одного электрона. В простейшей планетарной модели атома этот электрон вращается по орбите вокруг ядра атома (рис. 1.2,*а*). В квантовой механике движение электрона описывается волновой функцией, обладающей в изолированном атоме водорода сферической симметрией, так что заряд электрона диффузно распределен, образуя размытое облако (рис. 1.2,*б*).

Воспользуемся приближенной моделью атома водорода. График энергии в зависимости от радиуса орбиты, на которой находится электрон, в такой модели показан на рис. 1.3. Отрицательная потенциальная энергия $Э_п$ при нахождении электрона на определенной орбите графически изображается расстоянием по вертикали вниз до орбиты от верхнего горизонтального пунктира ($Э = 0$). Положительная кинетическая энергия электрона $Э_к$ показана стрелкой, направленной вверх от орбиты. Для систем, в которых силы обратно пропорциональны квадрату радиуса, значение положительной кинетической энергии частиц на стабильной круговой орбите всегда равно половине отрицательной потенциальной энергии. Полная энергия системы $Э$ изображена стрелкой, направленной вниз от уровня $Э = 0$.

В атоме разрешенными для электронов орбитами являются только те, на длине которых ($2\pi r$) укладывается целое число длин волн Де-Бройля λ:

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{mv}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots .$$

Исходя из этого постулата, определим радиус стационарных орбит и соответствующие им энергетические уровни электронов:

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2}, \tag{1.1}$$

$$\boxed{Э_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2},} \tag{1.2}$$

где ε_0 — электрическая постоянная ($\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot 10^{-12}$ Ф/м); Z — заряд ядра.

Энергия электрона на любой из разрешенных орбит атома водорода, т. е. спектр разрешенных энергетических уровней этого элемента показан на рис. 1.4, где уровни имеют соответственно спектроскопичес-

кие обозначения, а атом находится в таком энергетическом состоянии, которое определяется нахождением электрона на третьем снизу энергетическом уровне. В соответствии с законом о минимуме потенциальной энергии системы электрон переходит в состояние наиболее низкой энергии либо одним скачком, либо последовательными переходами с задержками на промежуточных уровнях (оба случая изображены на рис. 1.4). При переходах излучаются кванты энергии, равные разности энергий соответствующих уровней.

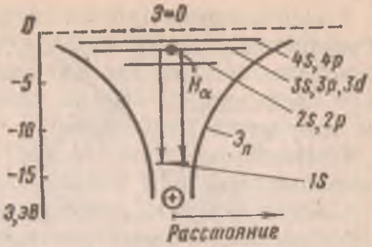


Рис. 1.4. Энергетические уровни атома водорода

Спектры уединенных атомов характеризуются вполне определенными линиями и называются линейчатыми.

Дискретная (линейчатая) природа энергетического спектра изолированных атомов подтверждается многочисленными экспериментами по исследованию поглощения и излучения паров различных веществ.

Рис. 1.5. Размеры атомов, положительных и отрицательных ионов некоторых элементов в ангстремах

Атомы, ионы, молекулы. Газы, жидкие и твердые тела могут состоять из атомов, молекул или ионов. Размеры атомов порядка одного или нескольких ангстрем (1 Å = 10^{-10} м), размеры положительных ионов — атомов, лишенных части электронов (меньше, чем атомов), и размеры отрицательных ионов, присоединивших дополнительные электроны (больше, чем размеры соответствующих атомов), нескольких элементов показаны на рис. 1.5.

При сближении атомов до расстояния порядка нескольких ангстрем между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называют валентными.

Различают несколько видов химической связи.

Гомеополярная (ковалентная) связь. При этой связи у веществ объединение атомов в молекулу достигается за счет электронов, которые становятся общими для пар атомов. Плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами получается наибольшей.

Пример молекулы H_2 дан на рис. 1.2, *в*. Такую связь называют гомеополярной или ковалентной.

Следует отметить, что перекрытие электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбит, а сопровождается существенным перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. При обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда в межъядерном пространстве и приводит к возникновению сил притяжения.

В основе гомеополярной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называют обменными силами, а их энергия — обменной энергией. Важнейшей особенностью обменных сил является их сильная зависимость от направления спинов электронов, осуществляющих связь между взаимодействующими атомами. Связь будет сильной только в том случае, если спины антипараллельны. Гомеополярные связи определенным образом ориентированы в пространстве и образуются только между ближайшими соседними атомами.

Молекулы с гомеополярной связью бывают неполярными или полярными (дипольными) в соответствии с симметричным или асимметричным строением. Молекулы, в которых центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, называют *неполярными*. Если же в молекулах центры противоположных по знаку зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии друг от друга, то такие молекулы называют *полярными* или *дипольными*. Примеры неполярной и полярной молекул показаны на рис. 1.6.

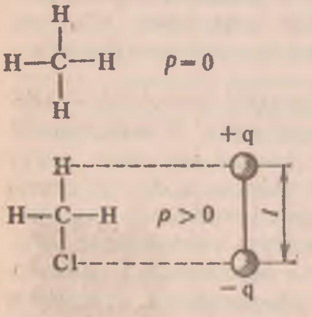


Рис. 1.6. Примеры неполярной (симметричной) и полярной (несимметричной) молекул

Дипольная молекула характеризуется дипольным моментом, который определяется произведением заряда на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов:

$$p = ql.$$

Заряд $q \approx 2 \cdot 10^{-19}$ Кл, расстояние $l = (1 - 3) \cdot 10^{-10}$ м. Поэтому обычно дипольные моменты молекул $p = 5 \cdot 10^{-29} - 10^{-30}$ единиц СИ.

Гомеополярная связь типична для органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у твердых веществ неорганического происхождения, если их кристаллические решетки состоят из ато-

мов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния (SiC) и др. Структура алмаза показана на рис. 1.7, из которого видно, каким образом каждый атом образует четыре связи со своими ближайшими соседями.

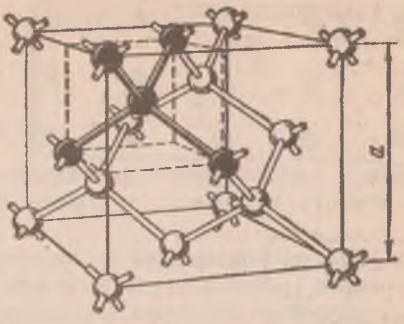


Рис. 1.7. Структура алмаза (германия, кремния)

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью. Подтверждением этому является высокая твердость и высокая температура плавления таких веществ как алмаз, карбид кремния.

Гетерополярная (ионная) связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи реализуется в ионных кристаллах. Типичным примером ионных кристаллов являются галоидные соли щелочных металлов. На рис. 1.8 показаны структуры кристаллов хлористого натрия и хлористого цезия. Ионные решетки характеризуются высоким координационным числом, показывающим количество ближайших ионов противоположного знака. Например, для кристаллов NaCl координационное число равно 6, а для кристаллов CsCl—8.

В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов различного сорта. Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних частиц.

Способность атомов захватывать электрон при образовании химической связи характеризуется его электроотрицательностью. За приближенную меру электроотрицательности атома x принимают полусумму энергии ионизации $Э_и$ и сродства к электрону $Э_с$, т. е.

$$x = 0{,}5\,(Э_и + Э_с).$$

Наименьшей электроотрицательностью обладают атомы щелочных металлов, которые легко отдают электрон и отличаются малой энерги-

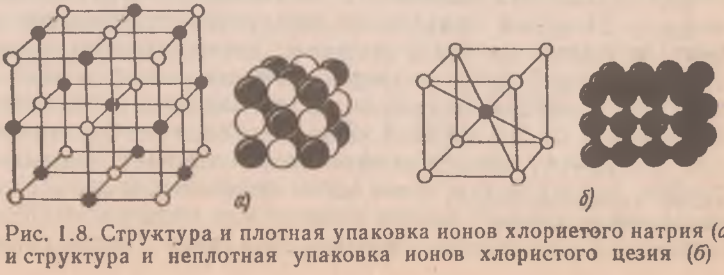


Рис. 1.8. Структура и плотная упаковка ионов хлористого натрия (*а*) и структура и неплотная упаковка ионов хлористого цезия (*б*)

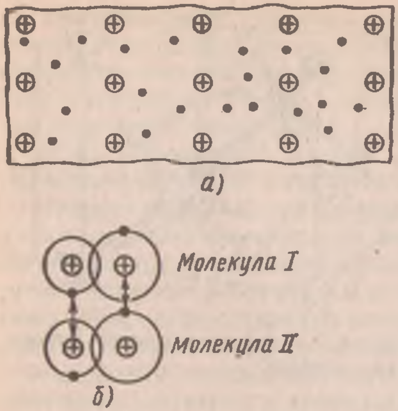


Рис. 1.9. Схема строения металлического проводника (*а*) и образования межмолекулярной связи Ван-дер-Ваальса (*б*)

ей сродства. Наоборот, наибольшую электроотрицательность имеют атомы галогенов, которые охотно принимают электрон для завершения внешней электронной оболочки. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в образовании химической связи, тем больше степень ионности соединения.

Металлическая связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов (рис. 1.9,*а*). Притяжение между положительными атомными остовами и электронами обусловливает целостность металла.

Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку в их основе лежит обобществление внешних валентных электронов. Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла, и обобществленные электроны не локализуются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя «электронный газ». Не имея локализованных связей, металлические кристаллы (в отличие от ионных) не разрушаются при изменении положений атомов, т. е. им свойственна пластичность (ковкость) при деформациях. Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокими электро- и теплопроводностью.

Молекулярная связь, или связь Ван-дер-Ваальса, наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах (рис. 1.9,*б*). В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронов оболочек этих молекул. Подобное притяжение между флуктуирующими электрическими диполями получило название дисперсионного взаимодействия. Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Поскольку дисперсионное взаимодействие оказывается очень слабым, молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением. Поэтому молекулярные

кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина $T_{пл} = 50 \div 52°C$).

§ 1.3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Большинство электротехнических материалов представляют собой твердые тела. Поэтому далее особое внимание уделяется строению вещества в этом состоянии.

Кристаллы. Представлению о порядке в мире атомов отвечает кристаллическая решетка, обусловливающая периодическое электростатическое поле. Периодичность структуры является наиболее характерным свойством кристаллов. В периодической решетке всегда можно выделить элементарную ячейку, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего кристалла Образование каким-либо элементом или соединением определенной пространственной решетки в основном зависит от размеров атомов и электронной конфигурации их внешних оболочек.

Русский ученый Е. С. Федоров почти за 40 лет до того, как были найдены методы рентгеноструктурного анализа, рассчитал возможные расположения частиц в кристаллических решетках различных веществ. Геометрически возможны лишь 14 различных пространственных решеток, являющихся основой шести кристаллических систем, приведенных на рис. 1.10 и в табл. 1.1.

Иногда считают ромбоэдрическую, или тригональную, систему ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$) самостоятельной седьмой системой.

Геометрическая классификация кристаллов недостаточна для разделения структур, кажущихся тождественными. Они могут различаться по двойному лучепреломлению, по пьезо- и пироэлектрическим свойствам и т. п. Это обусловлено различными видами симметрии, которые насчитывают 32 класса, а всего существует 230 возможных пространственных групп.

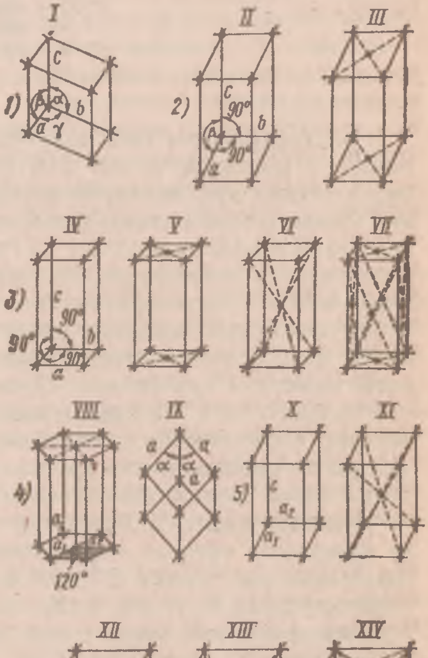


Рис. 1.10. Пространственные решетки шести кристаллических систем, соответствующие табл. 1.1

Таблица 1.1. Пространственные решетки кристаллических систем

Кристаллическая система	Пространственная решетка	Соотношение между осевыми углами и осевыми единицами
1. Триклинная	I — простая	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90°$
2. Моноклинная	II — простая III — базоцентрированная	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90°$; $\beta \neq 90°$
3. Ромбическая (орторомбическая)	IV — простая V — базоцентрированная VI — объемноцентрированная VII — гранецентрированная	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
4. Гексагональная	VIII — простая IX — ромбоэдрическая	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$
5. Тетрагональная	X — простая XI — объемноцентрированная	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
6. Кубическая	XII — простая XIII — объемноцентрированная XIV — гранецентрированная	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных кристаллов — монокристаллов или состоять из совокупности большого числа мелких кристалликов (зерен). В случае поликристалла в пределах каждого зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границах раздела регулярное расположение частиц нарушается. Монокристаллы характеризуются анизотропией свойств. В поликристаллических телах анизотропия в большинстве случаев не наблюдается, однако с помощью специальной обработки могут быть получены текстурованные материалы с ориентированным расположением кристаллов. Промежуточным является блочное строение твердого тела. Так как монокристаллы анизотропны, то при определении электрических, механических и других свойств необходимо указывать расположение кристаллографических плоскостей и направления в кристаллах. Для этого используют индексы Миллера.

Индексы Миллера. Допустим необходимо фиксировать в кристалле плоскость, которая пересекает три оси X, Y, Z в точках A, B, C. Обозначим расстояния OA, OB и OC (измеренные в единицах периода решетки) через H, K и L, а обратные им величины — через H', K' и L'. Наименьшие целые числа с теми же отношениями, что и между H', K', L', обозначают символами h, k, l и называют индексами Миллера. Поскольку период решетки принят за единицу, все атомные плоскости представляются целыми числами или нулями. Пусть, например, значения H, K, L равны соответственно 1,4 и 2, тогда числа H', K', L' суть 1, 1/4 и 1/2, и индексы Миллера данной плоскости будут (412).

В кубических кристаллах индексы (100) относятся к плоскости, параллельной осям Y и Z; индексы (010) — к плоскости, параллельной осям X и Z, а (001) — к плоскости, параллельной осям X и Y. В крис-

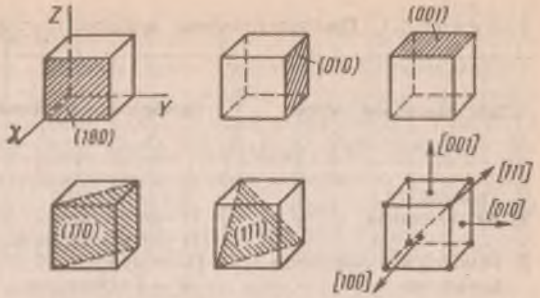


Рис. 1.11. Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера

таллах с ортогональными осями эти плоскости вместе с тем перпендикулярны соответственно осям X, Y и Z.

Для обозначения направлений в кристалле применяют индексы в виде наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора, параллельного данному направлению. В отличие от обозначения плоскостей их пишут в квадратных скобках.

В кубических кристаллах эти направления перпендикулярны плоскости с теми же индексами. Положительное направление оси X обозначают [100], положительное направление оси Y — [010], отрицательное направление оси Z — $[00\bar{1}]$, диагональ куба — [111] и т. д. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений приведены на рис. 1.11.

Дефекты в строении кристаллических тел. Кристаллов с идеально правильным строением в природе не существует. В реальных условиях всегда наблюдаются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц. Такие отклонения принято называть дефектами структуры. Их условно подразделяют на динамические (временные) и статические (постоянные). Динамические дефекты возникают при механических, тепловых или электромагнитных воздействиях на кристалл, при прохождении через него потока частиц высокой энергии и т. п. Наиболее распространенным видом динамических дефектов являются фононы — временные искажения регулярности решетки, вызванные тепловым движением атомов.

Среди статических дефектов различают атомные (точечные) и протяженные несовершенства структуры. Атомные дефекты могут проявляться в виде незанятых узлов решетки — вакансий, в виде смещений атома из узла в междуузлие, в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона. К протяженным дефектам относятся дислокации, поры, трещины, границы зерен, микровключения другой фазы. Слово «дислокация» в переводе на русский язык означает «смещение». Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации. Некоторые разновидности дефектов показаны на рис. 1.12.

Хотя относительная концентрация атомных дефектов может быть небольшой, но изменения физических свойств кристалла, вызываемые

1-108353

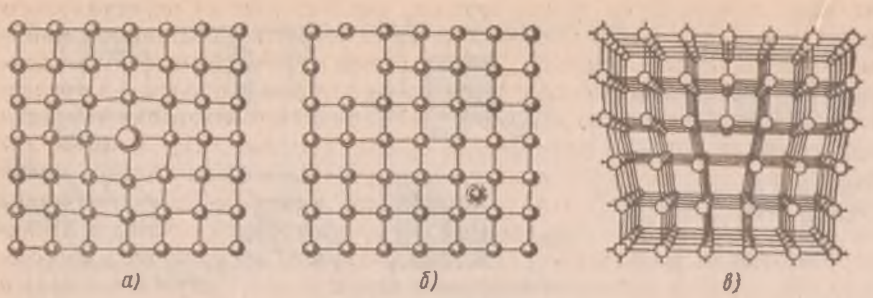


Рис. 1.12. Дефекты кристаллической решетки:

а — посторонний атом в узле решетки; *б* — пустой узел (вакансия) и собственный атом в междуузлии; *в* — перспективное изображение расположения атомов около краевой дислокации

ими, могут быть огромными. Например, тысячные доли атомного процента некоторых примесей могут изменять электрическое сопротивление чистых полупроводниковых кристаллов в 10^5—10^6 раз. Протяженные дефекты структуры оказывают сильное влияние на механические свойства кристаллов.

Полиморфизм. Некоторые твердые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такое свойство материалов называют полиморфизмом, а отвечающие им кристаллические структуры называют полиморфными формами или аллотропными модификациями вещества. Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, принято обозначать буквой α; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают соответственно буквами β, γ и т. д.

Полиморфизм широко распространен среди технических материалов и имеет важное значение для их обработки и эксплуатации. Классическим примером полиморфизма является низкотемпературное превращение белого олова (β-Sn) в серое (α-Sn), известное в технике как «оловянная чума».

Практический интерес представляет полиморфизм углерода — существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Однако при повышении давления устойчивость алмаза растет, а графита падает, и при достаточно высоких давлениях алмаз становится более устойчивым. Если при этом повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. На этом принципе основано получение искусственных алмазов. В Советском Союзе их промышленное производство началось в 1961 г. Синтез проводят под давлением порядка 10^{10} Па при температуре на уровне 2000°С. Получаемые таким образом искусственные алмазы имеют более высокую прочность и твердость, нежели природные кристаллы.

Стекла и другие аморфные тела. Не все твердые тела имеют кристаллическую структуру, хотя кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что энергия при упорядо-

ченном расположении атомов меньше, чем в случае их нерегулярного расположения, а любая система стремится перейти в состояние с минимальной свободной энергией. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно в процессе затвердевания. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды. Твердые тела, которые характеризуются случайным хаотичным расположением частиц, называют аморфными. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения. Наглядным примером аморфных веществ могут служить стекла и многие пластики. В стеклах при отсутствии периодичности в строении можно наблюдать определенный *ближний порядок*, т. е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома. Стеклообразное состояние можно рассматривать как состояние сильно переохлажденной жидкости, т. е. жидкости с очень высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Однако такое состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому при отжиге может происходить «расстекловывание» материала, т. е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние.

§ 1.4. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Зонная теория является основой современных представлений о механизмах различных физических явлений, происходящих в твердом кристаллическом веществе при воздействии на него электромагнитного поля. Зонная теория твердого тела — это теория валентных электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки.

Как отмечалось, *отдельные атомы* имеют *дискретный энергетический спектр*, т. е. электроны могут занимать лишь вполне определенные энергетические уровни.

Часть этих уровней заполнена при нормальном, невозбужденном состоянии атома, на других уровнях электроны могут находиться только тогда, когда атом подвергнется внешнему энергетическому воздействию, т. е. когда он возбужден. Стремясь к устойчивому состоянию, атом излучает избыток энергии в момент перехода электронов с возбужденных уровней на уровни, на которых его энергия минимальна. Сказанное характеризуется энергетической диаграммой атома, приведенной на рис. 1.13,*а*.

Если имеется система из N одинаковых атомов, достаточно удаленных друг от друга (например, газообразное вещество), то взаимодействие между атомами практически отсутствует и энергетические уровни электронов остаются без изменений.

Обменное взаимодействие. При конденсации газообразного вещества в жидкость, а затем при образовании кристаллической решетки твердого тела все имеющиеся у атомов данного типа электронные уровни (как заполненные электронами, так и незаполненные) несколько

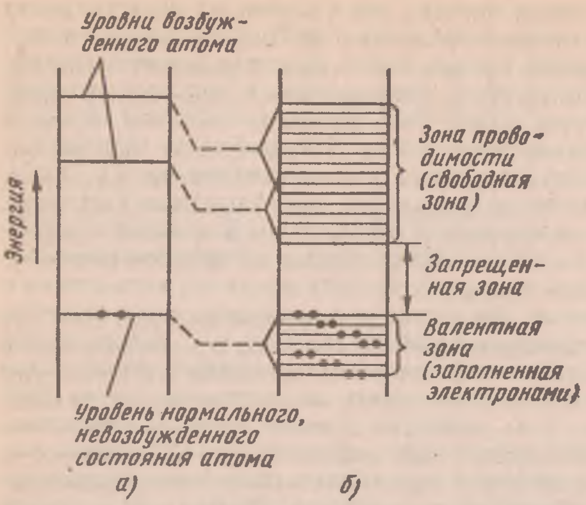


Рис. 1.13. Схема расположения энергетических уровней:

а — уединенного атома; *б* — неметаллического твердого тела

смещаются вследствие действия соседних атомов друг на друга. В частности, притяжение электронов одного атома ядром соседнего снижает высоту потенциального барьера, разделяющего электроны в уединенных атомах. Главное состоит в том, что при сближении атомов происходит перекрытие электронных оболочек, а это в свою очередь существенно изменяет характер движения электронов. Благодаря перекрытию оболочек электроны могут без изменения энергии посредством обмена переходить от одного атома к другому, т. е. перемещаться по кристаллу. Обменное взаимодействие имеет чисто квантовую природу и является следствием неразличимости электронов. В этом случае уже нельзя говорить о принадлежности того или иного электрона определенному атому — каждый валентный электрон принадлежит всем атомам кристаллической решетки одновременно. Иными словами, при перекрытии электронных оболочек происходит обобществление электронов.

Энергетические зоны. Вследствие обменного взаимодействия дискретные энергетические уровни изолированного атома расщепляются в энергетические зоны, как это показано для неметаллического твердого тела на рис. 1.13,*б*. Разрешенные энергетические зоны разделены запрещенными интервалами энергии. Ширина разрешенных энергетических зон не зависит от размеров кристалла, а определяется лишь природой атомов, образующих твердое тело, и симметрией кристаллической решетки. Обозначим через $Э_А$ энергию обменного взаимодействия между двумя соседними атомами. Тогда для кристаллов с простой кубической решеткой, где каждый атом имеет 6 ближайших соседей, расщепление уровней в зоны составит 12 $Э_А$; для гранецент-

рированной решетки (первая координационная сфера состоит из 12 атомов) ширина энергетической разрешенной зоны составит 24 $Э_А$, а в объемноцентрированной (у каждого атома 8 соседей) — 16 $Э_А$. Поскольку обменная энергия $Э_А$ зависит от степени перекрытия электронных оболочек, то уровни энергии внутренних оболочек, которые сильнее локализованы вблизи ядра, расщепляются меньше, чем уровни валентных электронов. Расщеплению в зону подвержены не только нормальные (стационарные), но и возбужденные энергетические уровни. Ширина разрешенных зон при перемещении вверх по энергетической шкале возрастает, а величина запрещенных энергетических зазоров соответственно уменьшается.

Каждая зона состоит из множества энергетических уровней. Очевидно, их количество определяется числом атомов, составляющих твердое тело. А это значит, что в кристалле конечных размеров расстояние между уровнями обратно пропорционально числу атомов. В кристалле объемом в 1 $см^3$ содержится 10^{22}—10^{23} атомов. Экспериментальные данные показывают, что энергетическая протяженность зоны валентных электронов не превышает единиц электронвольт. Отсюда можно сделать вывод, что уровни в зоне отстоят друг от друга по энергии на 10^{-22}—10^{-23} эВ, т. е. энергетическая зона характеризуется квазинепрерывным спектром. Достаточно ничтожно малого энергетического воздействия, чтобы вызвать переход электронов с одного уровня на другой, если там имеются свободные состояния.

Распределение электронов. В соответствии с принципом Паули на каждом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, причем с противоположным направлением спинового магнитного момента. Поэтому число электронных состояний в зоне оказывается конечным и равным числу соответствующих атомных состояний. Конечным оказывается и число электронов, заполняющих данную энергетическую зону, что играет важную роль в формировании энергетического спектра кристалла.

Подобно энергетическим уровням в изолированных атомах энергетические зоны могут быть полностью заполненными, частично заполненными и свободными. Внутренние оболочки в изолированных атомах заполнены, поэтому соответствующие им зоны также оказываются заполненными.

Самую верхнюю из заполненных электронами зон называют *валентной*. Эта зона соответствует энергетическим уровням электронов внешней оболочки в изолированных атомах. Ближайшую к ней свободную, незаполненную электронами зону называют *зоной проводимости*. Взаимное положение этих двух зон определяет большинство процессов, происходящих в твердом теле.

Энергетическая диаграмма углерода. На рис. 1.14 показана схема образования энергетических зон при сближении атомов для алмаза — одной из модификаций чистого углерода (элемента IV группы таблицы Д. И. Менделеева).

В уединенных атомах углерода четыре валентных электрона располагаются по два на уровнях $2s$ и $2p$. При сближении атомов уровни расщепляются сначала в обособленные зоны с вместимостью 2 и 6 электронов. При дальнейшем сближении до расстояния X_0 образуется одна объединенная не полностью заполненная зона с вместимостью 8 электронов на атом. Такое твердое тело (например, графит)

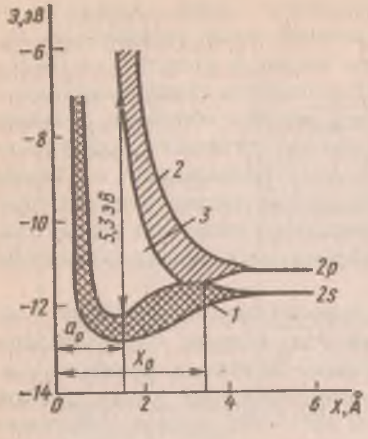


Рис. 1.14. Схема образования энергетических зон при сближении атомов углерода:

1 — объединенная валентная зона; *2* — объединенная зона проводимости; *3* — запрещенная зона; a_0 — расстояние между атомами в решетке алмаза; X_0 — расстояние между атомами, при котором имеется совпадение зон

проводит электрический ток. Наконец, при уменьшении междуатомных расстояний до значений, соответствующих периоду решетки алмаза a_0, эта объединенная зона расщепляется на две зоны, каждая с вместимостью 4 электрона на атом. Так как эти две зоны разделены большой запрещенной зоной (~5,3 эВ) и 4 валентных электрона углерода размещаются в нижней зоне, заполняя ее полностью, а верхняя свободна, то кристалл алмаза не содержит свободных электронов и оказывается диэлектриком.

Аналогично происходит процесс образования зон у полупроводников кремния и германия, которые имеют решетку типа алмаза. Различие заключается лишь в ширине запрещенной зоны: у кремния и германия она существенно меньше, чем у алмаза.

Выводы зонной теории. Характер энергетического спектра у металлических проводников, полупроводников и диэлектриков существенно различен. В металлических проводниках валентная зона заполнена не полностью или перекрывается с зоной проводимости. В полупроводниках и диэлектриках зона проводимости и валентная зона разделены некоторым энергетическим зазором, называемым запрещенной зоной. Формально к полупроводникам относят вещества, у которых запрещенная зона меньше 3 эВ. Вещества с более широкой запрещенной зоной относят к диэлектрикам. У реальных диэлектриков ширина запрещенной зоны может достигать 10 эВ. Различие в положении энергетических зон у диэлектриков, полупроводников и металлических проводников показано на рис. 1.15.

Согласно зонной теории, электроны валентной зоны имеют практически одинаковую свободу движения во всех твердых телах независимо от того, являются ли они металлами или диэлектриками. Движение осуществляется путем туннельного перехода электронов от атома к атому. Для объяснения различий в электрических свойствах материалов надо принять во внимание различную реакцию на внешнее электрическое поле электронов заполненной и незаполненной зон. Внешнее электрическое поле стремится нарушить симметрию в распределении электронов по скоростям, уско-

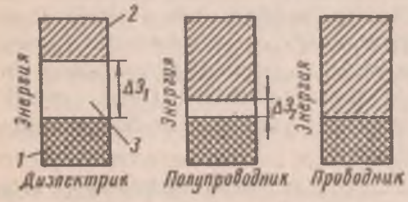


Рис. 1.15. Энергетическое отличие диэлектриков от полупроводников и металлических проводников с точки зрения зонной теории твердого тела:

1 — заполненная электронами зона; *2* — зона свободных энергетических уровней; *3* — запрещенная зона шириной ΔЭ

рия электроны, движущиеся в направлении действующих электрических сил, и замедляя частицы с противоположно направленным импульсом. Однако подобное ускорение и замедление связано с изменением энергии электронов, что должно сопровождаться переходом их в новые квантовые состояния. Очевидно такие переходы могут осуществляться лишь в том случае, если в энергетической зоне имеются свободные уровни. В типичных случаях добавочная энергия, приобретаемая электронами на длине свободного пробега под действием электрического поля, составляет 10^{-8}—10^{-4} эВ, т. е. намного превосходит расстояние между подуровнями в зоне.

В металлах, где зона не полностью укомплектована электронами, даже слабое поле способно сообщить электронам достаточный импульс, чтобы вызвать их переход на близлежащие свободные уровни. По этой причине металлы являются хорошими проводниками электрического тока.

В полупроводниках и диэлектриках при температуре 0К все электроны находятся в валентной зоне, а зона проводимости абсолютно свободна. Электроны полностью заполненной зоны не могут принимать участия в создании электрического тока. Для появления электропроводности необходимо часть электронов перевести из валентной зоны в зону проводимости. Энергии электрического поля недостаточно для осуществления такого перехода, требуется более сильное энергетическое воздействие, например, нагревание твердого тела.

Средняя кинетическая энергия тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке приблизительно равна $(3/2)kT$. При комнатной температуре эта величина составляет приблизительно 0,04 эВ, что в общем случае существенно меньше ширины запрещенной зоны $\Delta Э$. Однако следует иметь в виду, что тепловая энергия неравномерно распределяется между частицами. В каждый момент времени имеется небольшое число атомов, у которых амплитуда и энергия тепловых колебаний значительно превышают среднее значение. В процессе тепловых колебаний атомы взаимодействуют не только друг с другом, но и с электронами, передавая им часть тепловой энергии. Именно за счет таких тепловых флуктуаций некоторые из электронов могут перейти из валентной зоны в зону проводимости. Очевидно, чем выше температура и меньше запрещенная зона, тем выше интенсивность межзонных переходов. У диэлектриков запрещенная зона может быть настолько велика, что электронная электропроводность не играет определяющей роли.

При каждом акте возбуждения и перехода электронов в зону проводимости появляются энергетические вакансии в распределении электронов по состояниям валентной зоны, называемые «дырками». При наличии дырок электроны валентной зоны могут совершать эстафетные переходы с уровня на уровень. Во внешнем электрическом поле дырка движется противоположно движению электрона, т. е. ведет себя как некоторый положительный заряд с отрицательной эффективной массой. Таким образом, дырки обеспечивают участие валентных электронов в процессе электропроводности.

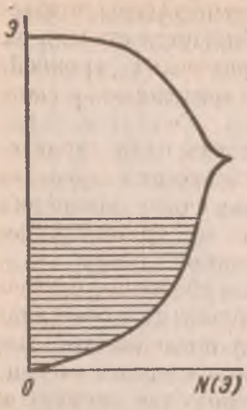


Рис. 1.16. Распределение плотности состояний в энергетической зоне

Процесс перехода электронов в свободное состояние сопровождается и обратным явлением, т. е. возвратом электронов в нормальное состояние. В результате в веществе при любой температуре наступает динамическое равновесие, т. е. количество электронов, переходящих в свободную зону, становится равным количеству электронов, возвращающихся обратно в нормальное состояние. С повышением температуры число свободных электронов в полупроводнике возрастает, а с понижением температуры до абсолютного нуля — убывает вплоть до нуля.

Значит, вещество, представляющее собой при одних температурах диэлектрик, при других, более высоких приобретает проводимость, т. е. наступает новое качественное состояние вещества.

Различие между проводимостями двух типов материалов — металлов и неметаллов — наиболее значительно при температурах, приближающихся к абсолютному нулю; различие же между двумя классами неметаллов — полупроводниками и диэлектриками — исчезает по мере приближения температуры к абсолютному нулю.

Электроны, находящиеся в зоне проводимости, нельзя считать абсолютно свободными. Такие электроны неизбежно будут взаимодействовать с периодическим потенциальным полем кристаллической решетки. При математическом описании поведения электронов в зоне проводимости пользуются понятием эффективной массы. Эффективная масса не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств электрона. Однако вводя понятие эффективной массы, можно движение реального электрона в кристалле с массой m_0 описывать как движение абсолютно свободного электрона, т. е. эффективная масса учитывает сложный характер взаимодействия электрона с кристаллической решеткой при его движении под действием силы внешнего электрического поля. Эффективная масса может во много раз отличаться от массы свободного электрона.

Упрощенная диаграмма, изображенная на рис. 1.13,*б*, не учитывает то обстоятельство, что состояния внутри энергетической зоны распределены неравномерно. С помощью квантовой механики можно показать, что плотность состояний $N(Э)$ будет наибольшей в середине энергетической зоны (рис. 1.16). Кроме того, плотность состояний, т. е. их число на единичный интервал энергии, вблизи краев зоны с увеличением энергии возрастает по параболическому закону:

$$\boxed{N(Э) = \frac{2\pi}{h^3}(2m_n^*)^{3/2}Э^{1/2},} \qquad (1.3)$$

где m_n^* — эффективная масса электрона.

Ширина запрещенной зоны меняется с изменением температуры. Это происходит по двум основным причинам: из-за изменения ампли-

туды тепловых колебаний атомов решетки и из-за изменения междуатомных расстояний, т. е. объема тела. С ростом температуры возрастает амплитуда тепловых колебаний атомов, увеличивается степень их взаимодействия и степень расщепления энергетических уровней. Поэтому разрешенные зоны становятся шире, а запрещенные — соответственно уже.

При изменении межатомных расстояний в зависимости от характера расщепления уровней ширина запрещенной зоны может как увеличиваться, так и уменьшаться (см. рис. 1.14). Аналогичные изменения ширины зоны происходят под действием давления на кристалл, поскольку при этом изменяются межатомные расстояния.

Энергию, необходимую для перевода электрона в свободное состояние или для образования дырки, может дать не только тепловое движение, но и другие источники энергии, например поглощенная материалом энергия света, энергия потока электронов и ядерных частиц, энергия электрических и магнитных полей, механическая энергия и т. д. Увеличение же числа свободных электронов или дырок под воздействием какого-либо вида энергии способствует повышению электропроводности, увеличению тока, появлению электродвижущих сил.

Электрические свойства определяются условиями взаимодействия и расстояниями между атомами вещества и не являются непременной особенностью данного атома. Как было показано, углерод в виде алмаза является диэлектриком, а в виде графита он обладает большой проводимостью.

Примеси и точечные дефекты, нарушающие строгую периодичность структуры, создают особые энергетические уровни, которые располагаются в запрещенной зоне идеального кристалла. Если примесные атомы или дефекты расположены достаточно далеко друг от друга, то взаимодействие между ними отсутствует, а соответствующие им энергетические уровни оказываются дискретными. Поскольку туннельные переходы электронов между удаленными примесными атомами практически невозможны, то дополнительные электронные состояния локализованы в определенном месте решетки, т. е. на дефекте структуры. При достаточно высокой концентрации примесных атомов расстояния между ними сравнимы с размерами атомов, благодаря чему возможно перекрытие электронных оболочек ближайших атомов примеси. В этом случае дискретные энергетические уровни примесей расщепляются в энергетическую зону примесных состояний, способную обеспечить проводимость, если не все уровни в этой зоне заполнены электронами.

Таким образом, электрические свойства всех твердых тел определяют теоретически с единой точки зрения — энергия возбуждения носителей заряда или энергия активации электропроводности равна нулю у металлов и непрерывно возрастает в ряду полупроводников, условно переходящих при увеличении этой энергии в ряд диэлектриков; хорошо проводящие металлы и хорошо изолирующие диэлектрики представляют собой крайние члены того непрерывного ряда, в котором можно расположить твердые тела по этому признаку. Подводя итог

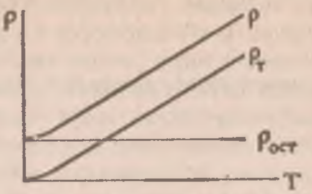
сказанному, следует подчеркнуть, что зонная теория строго применима к твердым телам с ковалентными и металлическими связями.

Разделение твердых тел на полупроводники и диэлектрики носит в значительной мере условный характер. По мере того, как в качестве полупроводников начинают использоваться материалы со все более широкой запрещенной зоной, деление тел на полупроводники и диэлектрики постепенно утрачивает свой изначальный смысл.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Приведите общую классификацию материалов, используемых в электронной технике.
2. Каковы основные виды химической связи в материалах и чем они обусловлены?
3. В чем различия между монокристаллами, поликристаллическими и аморфными веществами?
4. Приведите примеры точечных и протяженных дефектов структуры в реальных кристаллах.
5. Охарактеризуйте явление полиморфизма. Приведите примеры полиморфных веществ.
6. Почему при образовании твердого тела энергетические уровни атомов расщепляются в энергетические зоны?
7. От чего зависит ширина разрешенной зоны и число уровней в ней?
8. Чем различаются зонные структуры проводника, полупроводника и диэлектрика?
9. В чем различие между электронами проводимости и свободными электронами?

2 Физические процессы в проводниках и их свойства



$$P(Э)=\left[1+\exp\left(\frac{Э-Э_F}{kT}\right)\right]^{-1}$$

$$\rho=\rho_т+\rho_{ост}$$

$$\rho_т=\frac{m_n u_F}{e^2 n l}$$

Электронный газ в металлах является вырожденным. Средняя энергия электронов практически не зависит от температуры. Микронеоднородности структуры препятствуют распространению электронных волн и вызывают рост удельного сопротивления. При нагревании усиливаются тепловые колебания атомов в узлах решетки и сокращается длина свободного пробега электронов. Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит рассеяние на примесях.

§ 2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОВОДНИКАХ

Проводниками электрического тока могут служить твердые тела, жидкости, а при соответствующих условиях и газы.

Твердыми проводниками являются металлы, металлические сплавы и некоторые модификации углерода.

К металлам относят пластичные вещества с характерным для них блеском, которые хорошо проводят электрический ток и теплоту. Среди материалов электронной техники металлы занимают одно из важнейших мест.

К *жидким проводникам* относятся расплавленные металлы и различные электролиты. Как правило, температура плавления металлов высока, за исключением ртути, у которой она составляет —39°С. Поэтому при нормальной температуре в качестве жидкого металлического проводника может быть применена только ртуть. Температуру плавления, близкую к нормальной (29,8°С), имеет еще галлий. Другие металлы являются жидкими проводниками лишь при повышенных или высоких температурах.

Механизм прохождения тока по металлам в твердом и жидком состояниях обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют проводниками с электронной электропроводностью или проводниками первого рода.

Электролитами, или проводниками второго рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений. Прохождение тока через такие провод-

ники связано с переносом вместе с электрическими зарядами частей молекул (ионов), в результате чего состав электролита постепенно изменяется, а на электродах выделяются продукты электролиза.

Все *газы* и *пары*, в том числе и пары металлов, при низких напряженностях электрического поля не являются проводниками. Однако, если напряженность поля выше некоторого критического значения, обеспечивающего начало ударной и фотоионизации, то газ может стать проводником, обладающим электронной и ионной электропроводностями. Сильно ионизированный газ при равенстве числа электронов и положительных ионов в единице объема представляет собой особую равновесную проводящую среду, называемую п л а з м о й.

§ 2.2. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Экспериментальные законы и электронная теория. В основе классической электронной теории металлов, развитой Друде и Лоренцом, лежит представление об *электронном газе*, состоящем из свободных (коллективизированных) электронов. Электронному газу приписываются свойства идеального газа, т. е. движение электронов подчиняется законам классической статистики. Если считать, что атомы в металле ионизированы однократно, то концентрация свободных электронов будет равна концентрации атомов и может быть рассчитана по формуле

$$n = \frac{d}{A} N_0,$$

где d — плотность материала; A — атомная масса; N_0 — число Авогадро.

В соответствии с атомно-кинетической теорией идеальных газов средняя кинетическая энергия электронов, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения, линейно возрастает с температурой:

$$\frac{m_0\overline{u}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \tag{2.1}$$

где $\overline{u}$ — средняя скорость теплового движения; k — постоянная Больцмана. Температуре 300 К соответствует средняя скорость порядка 10^5 м/с.

Приложение внешнего напряжения приводит к увлечению электронов в направлении действующих сил поля, т. е. электроны получают некоторую добавочную скорость направленного движения, благодаря чему и возникает электрический ток. Плотность тока в проводнике определяется выражением

$$\boxed{J = en\overline{v},} \tag{2.2}$$

где $\overline{v}$ — средняя скорость направленного движения носителей заряда (скорость дрейфа).

В медном проводнике плотности тока 10^6 А/м^2 соответствует скорость дрейфа электронов порядка 10^{-4} м/с, т. е. можно считать, что в реальных условиях выполняется неравенство $\overline{v} \ll \overline{u}$.

В промежутках между столкновениями с узлами решетки электроны при воздействии электрического поля движутся с ускорением

$$a = eE/m_0.$$

Максимальная скорость дрейфа, приобретаемая электроном к концу свободного пробега,

$$v_{max} = a\tau_0,$$

где τ_0 — время свободного пробега.

После столкновения для большинства электронов скорость направленного движения падает до нуля, т. е. накопленная кинетическая энергия передается атомам решетки. Поэтому среднее значение скорости дрейфа за время свободного пробега равно половине максимального:

$$\bar{v} = \frac{eE}{2m_0}\tau_0.$$

Поскольку $\bar{u} >> \bar{v}$, то при расчете времени свободного пробега добавку скорости $\bar{v}$ можно не учитывать:

$$\tau_0 = \bar{l}/\bar{u},$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега электронов.

Подстановка полученных соотношений в формулу для плотности тока приводит к следующему результату:

$$J = \frac{e^2 n\bar{l}}{2m_0\bar{u}} E = \gamma E, \qquad (2.3)$$

т. е. плотность тока пропорциональна напряженности электрического поля, а это есть аналитическое выражение закона Ома.

Вывод формулы (2.3) нельзя считать абсолютно строгим, так как принималось во внимание движение лишь одного электрона, а выводы распространялись на все свободные электроны. Более правильным было бы рассмотреть действие электрического поля на всю совокупность свободных электронов, у которых суммарный импульс изменяется как под действием поля, так и под действием соударений с узлами кристаллической решетки. Такой анализ приводит к тому, что средняя дрейфовая скорость электронов оказывается вдвое больше. С учетом этой поправки выражение для удельной проводимости принимает следующий вид:

$$\boxed{\gamma = \frac{e^2 n\bar{l}}{m_0\bar{u}}} \qquad (2.4)$$

Представления о свободных электронах позволяют легко прийти к экспериментальному закону Видемана—Франца, устанавливающему связь между проводимостью и теплопроводностью металла. Электроны в металле переносят не только электрический заряд, но и выравнивают

в нем температуру, обеспечивая высокую теплопроводность. Благодаря высокой концентрации свободных электронов, электронная теплопроводность преобладает над другими механизмами переноса теплоты. В соответствии с атомно-кинетической теорией идеального газа электронная теплопроводность может быть записана в виде

$$\lambda_т = \frac{1}{2} k n \bar{u} \bar{l}. \tag{2.5}$$

Поделив выражение (2.5) на удельную проводимость, найденную из (2.3), с учетом формулы (2.1) получим

$$\lambda_т/\gamma = 3k^2e^{-2}T = L_0T,$$

т. е. отношение удельной теплопроводности к удельной проводимости металла при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от природы проводника. Отсюда, в частности, следует, что хорошие проводники электрического тока являются и хорошими проводниками теплоты. Константа $L_0 = 3k^2/e^2$ получила название числа Лоренца. Более строгий анализ, основанный на квантовой статистике электронов, дает несколько иное выражение для числа Лоренца, хотя численное значение его существенно не изменяется:

$$L_0 = \frac{\lambda_т}{\gamma T} = \frac{\pi^2}{3}(k/e)^2 = 2{,}45 \cdot 10^{-8}\ В^2К^{-2}.$$

Экспериментальные значения числа Лоренца при комнатной температуре для подавляющего большинства металлов хорошо согласуются с теоретическим значением.

Однако кроме удачно разрешенных вопросов с точки зрения классической электронной теории металлов появились и противоречия с опытными данными. В частности, классическая теория не смогла объяснить низкую теплоемкость электронного газа. Молярная теплоемкость кристаллической решетки любого твердого тела, которое можно рассматривать как систему гармонически колеблющихся осцилляторов, составляет $3R$ (R — универсальная газовая постоянная). Этот результат известен в физике под названием закона Дюлонга — Пти, который выполняется для твердых тел при высокой температуре.

В металлах в процессе поглощения энергии должны принимать участие не только колеблющиеся атомы, но и свободные электроны. С этой точки зрения теплоемкость металла должна быть существенно больше, чем теплоемкость диэлектриков, которые не содержат свободных электронов. Принимая, что число свободных электронов в металле равно числу атомов, и учитывая, что электроны как частицы идеального газа имеют среднюю тепловую энергию $(3/2)kT$, для молярной теплоемкости металлов получим

$$C_V = C_{реш} + C_e = 3R + \frac{3}{2}kN_0 = \frac{9}{2}R.$$

Однако в действительности теплоемкость металлов при высоких температурах мало отличается от теплоемкости кристаллических ди-

электриков. Это свидетельствует о том, что электронный газ практически не поглощает теплоты при нагревании металлического проводника, что противоречит представлениям классической электронной теории. Отмеченное противоречие является главным, но не единственным возражением против классической теории. Имеются экспериментальные доказательства, что средняя длина свободного пробега электронов в металлах высокой проводимости составляет в нормальных условиях 10^2—10^3 Å, а при низких температурах — существенно больше. При сопоставлении этого значения с межатомными расстояниями в решетке, составляющими единицы ангстрем, приходится признать, что электроны движутся без столкновений на расстояния порядка сотен периодов решетки.

Перечисленные трудности удалось преодолеть с помощью квантовой теории металлов, основы которой были разработаны советским ученым Я. И. Френкелем и немецким физиком А. Зоммерфельдом.

Квантовая статистика электронов в металле. Основные недостатки классической теории исходят не столько из представлений о существовании в металлах свободных электронов, сколько от применения к ним законов классической статистики (статистики Максвелла—Больцмана), согласно которой распределение электронов по энергетическим состояниям описывается экспоненциальной функцией вида

$$F(Э) = A \exp[-Э/(kT)]. \qquad (2.6)$$

При этом в каждом энергетическом состоянии может находиться любое число электронов. Квантовая статистика базируется на *принципе Паули*, согласно которому в каждом энергетическом состоянии может находиться только один электрон. Отсюда сразу вытекает различие классического и квантового распределений электронов по энергиям. С классической точки зрения энергия всех электронов при температуре абсолютного нуля должна равняться нулю. А по принципу Паули даже при абсолютном нуле число электронов на каждом уровне не может превышать двух. И если общее число свободных электронов в кристалле равно n, то при 0К они займут $n/2$ наиболее низких энергетических уровней.

В квантовой теории вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми:

$$\boxed{F(Э) = \left[1 + \exp\left(\frac{Э - Э_F}{kT}\right)\right]^{-1}}. \qquad (2.7)$$

где $Э$ — энергия уровня, вероятность заполнения которого определяется; $Э_F$ — энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична. При $T = 0$К функция Ферми обладает следующими свойствами: $F(Э) = 1$, если $Э \leqslant Э_F$, и $F(Э) = 0$, если $Э > Э_F$.

Таким образом величина $Э_F$ определяет максимальное значение энергии, которую может иметь электрон в металле при температуре абсолютного нуля. Эту характеристическую энергию называют энергией Ферми или *уровнем Ферми*. Соответствующий ей потенциал $\varphi_F =$

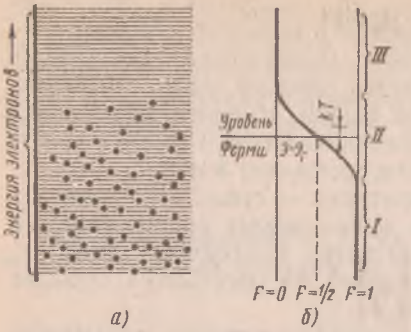


Рис. 2.1. Распределение электронов в частично заполненной зоне (*а*) и функция вероятности заполнения электронами уровней (*б*):

I — уровни, почти заполненные; *II* — интервал размывания; *III* — уровни, почти полностью свободные

$= Э_F/e$ называют электрохимическим потенциалом. Следует отметить, что энергия $Э_F$ не зависит от объема кристалла, а определяется только концентрацией свободных электронов, что непосредственно вытекает из принципа Паули. Поскольку концентрация свободных электронов в металле весьма велика, энергия Ферми также оказывается высокой и в типичных случаях составляет 3—15 эВ.

При нагревании кристалла ему сообщается тепловая энергия порядка kT. За счет этого возбуждения некоторые электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, начинают заполнять состояния с более высокой энергией: график функции распределения становится несколько пологим (рис. 2.1). Однако избыток энергии, получаемой электронами за счет теплового движения, очень незначителен по сравнению с $Э_F$ и составляет всего несколько сотых долей электронвольта. Поэтому характер распределения электронов по энергиям также изменяется очень незначительно: средняя энергия электронов практически остается без изменения. А незначительное изменение средней энергии от температуры означает малую теплоемкость электронного газа, значение которой по статистике Ферми—Дирака при обычных температурах получается в 50—70 раз меньше, чем по классической теории. В этом заключено разрешение противоречия между малой теплоемкостью и высокой проводимостью электронного газа в металлах.

Из формулы (2.7) легко видеть, что при любой температуре для уровня с энергией $Э = Э_F$ вероятность заполнения электронами равна 0,5. Все уровни, расположенные ниже уровня Ферми, с вероятностью больше 0,5 заполнены электронами. Наоборот, все уровни, лежащие выше уровня Ферми, с вероятностью более 0,5 свободны от электронов.

Распределение электронов по энергиям определяется не только вероятностью заполнения уровней, но и плотностью квантовых состояний в зоне:

$$dn(Э) = 2N(Э)F(Э)\,dЭ,$$

где dn — число электронов, приходящихся на энергетический интервал от $Э$ до $Э + dЭ$; $N(Э)$ — плотность разрешенных состояний в зоне, т. е. число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единице объема.

С учетом формулы (1.3) распределение электронов по энергиям в металле можно представить параболической зависимостью, изображенной на рис. 2.2. Электроны, расположенные в глубине от уровня

Ферми, не могут обмениваться энергией с кристаллической решеткой, ибо для них все ближайшие энергетические состояния заняты.

Общую концентрацию электронов в металле можно найти путем интегрирования по всем заполненным состояниям. При температуре 0 К это приводит к следующему результату:

$$n = 2\int_0^{Э_F} N(Э)\,F(Э)\,dЭ = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} Э_F^{3/2}. \qquad (2.8)$$

Системы микрочастиц, поведение которых описывается статистикой Ферми — Дирака, называют *вырожденными*. В состоянии вырождения средняя энергия электронного газа практически не зависит от температуры. Электронный газ в металле остается вырожденным до тех пор, пока любой из электронов не сможет обмениваться энергией с кристаллической решеткой, а это, в свою очередь, возможно лишь тогда, когда средняя энергия тепловых колебаний станет близкой к энергии Ферми. Для металлов температура снятия вырождения T_F по порядку величины составляет 10^4 К, т. е. превышает не только температуру плавления, но и температуру испарения металлов.

Вследствие вырождения в процессе электропроводности могут принимать участие не все свободные электроны, а только небольшая часть их, имеющая энергию, близкую к энергии Ферми. Только эти электроны способны изменять свои состояния под действием поля. Электрический ток, возникающий в металле под влиянием разности потенциалов, отражает изменения в распределении электронов по скоростям. В соответствии с квантовой статистикой это распределение является производным от распределения по энергиям (см. рис. 2.1) и симметрично в отсутствие внешнего поля. Проекция распределения по скоростям на выбранное направление показана сплошной линией на рис. 2.3. Под действием электрического поля происходит рассеяние электронов под большими углами в процессе их упругих столкновений с узлами решетки. В результате этого возникает избыток быстрых электронов, движущихся против поля, и дефицит быстрых электронов с противоположным направлением скорости. Такой переброс электронов из одного состояния в другое пока-

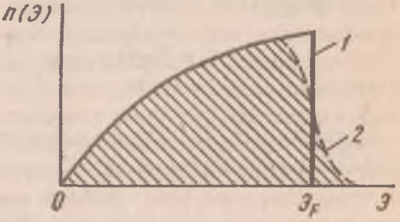


Рис. 2.2. Распределение электронов по энергиям в металле:
1 — $T=0$ К; *2* — $T\neq0$ К

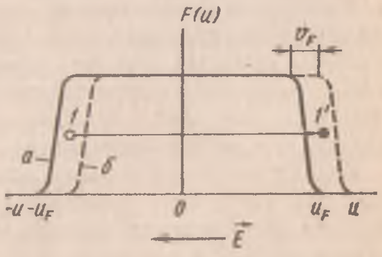


Рис. 2.3. Распределение электронов в металле по скоростям:
а — в отсутствие электрического поля; *б* — при воздействии поля

зан (рис. 2.3) на диаграмме распределения по скоростям стрелкой *1—1'*. Ускоряясь полем на длине свободного пробега, эти электроны приобретают добавочную скорость направленного движения:

$$v_F = \frac{eE}{m_n^*}\tau_F = \frac{eE}{m_n^*}\frac{\overline{l}}{u_F}, \tag{2.9}$$

где τ_F — время свободного пробега; u_F — тепловая скорость быстрых электронов, обладающих энергией, близкой к энергии $Э_F$.

Основная масса электронов не изменяет своего энергетического состояния при наложении поля. Однако в целом вся картина распределения скоростей смещается против поля (так как электроны имеют отрицательный заряд) на значение скорости дрейфа v_F. Отдельные электроны не отличимы друг от друга. Поэтому, констатируя лишь конечный результат, можно считать, что под действием поля вся совокупность свободных электронов в металле (и быстрых и медленных) с концентрацией n приобретает добавочную скорость направленного движения, равную v_F. С учетом этого обстоятельства, выражения для плотности тока (2.2) и удельной проводимости (2.4) принимают вид

$$J = env_F,$$

$$\gamma = \frac{e^2 n\overline{l}}{m_n^* u_F}. \tag{2.10}$$

Из формулы (2.8) находим

$$\frac{m_n^* u_F^2}{2} = Э_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{n^{2/3} h^2}{2m_n^*}.$$

Выражая $m_n^* u_F$ через концентрацию электронов и подставляя полученный результат в (2.10), получим

$$\boxed{\gamma = \frac{e^2 n^{2/3}\overline{l}}{h}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3}} \tag{2.11}$$

При изменении температуры энергия Ферми $Э_F$ (а соответственно и u_F) изменяется незначительно, что является спецификой вырожденного состояния электронного газа. Например, при нагревании серебра от 0 до 1000 К энергия Ферми у него уменьшается лишь на 0,2%. Столь малые изменения в таком широком температурном диапазоне можно не учитывать. Это дает основания утверждать, что формула (2.11) справедлива при любой температуре.

Концентрации свободных электронов в чистых металлах различаются незначительно. Температурное изменение n также очень мало. Поэтому проводимость определяется в основном средней длиной свободного пробега электронов, которая, в свою очередь, зависит от строения проводника, т. е. химической природы атомов и типа кристаллической решетки. Зависимость проводимости от температуры можно объяснить волновым характером движения электронов.

§ 2.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ

Из физики известно, что элементарные частицы (в том числе и электроны) обладают свойством корпускулярно-волнового дуализма. Поэтому движение свободных электронов в металле можно рассматривать как распространение плоских электронных волн, длина которых определяется соотношением де Бройля:

$$\lambda = h/(m_0 u) = h/\sqrt{2 m_0 Э}. \qquad (2.12)$$

Такая плоская электронная волна в строго периодическом потенциальном поле распространяется без рассеяния энергии (без затухания), т. е. идеальная, не содержащая искажений кристаллическая решетка твердого тела не оказывает рассеивающего влияния на поток электронов. Это означает, что в идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю. Подтверждением данного положения является тот факт, что сопротивление чистых отожженных металлов стремится к нулю, когда температура приближается к абсолютному нулю. Свойство электрона свободно перемещаться в идеальной кристаллической решетке не имеет аналога в классической механике. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются различного вида нарушения ее правильного строения. Как отмечалось, дефекты структуры могут быть динамическими и статическими, атомными (точечными) и протяженными.

Из физики известно, что эффективное рассеяние волн происходит в том случае, когда размер рассеивающих центров (дефектов) превышает четверть длины волны. В металлах энергия электронов проводимости составляет 3—15 эВ. Этой энергии соответствует длина волны 3—7 Å [см. формулу (2.12)]. Поэтому любые микронеоднородности структуры препятствуют распространению электронных волн, вызывают рост удельного сопротивления материала.

В чистых металлах совершенной структуры единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, является тепловое колебание атомов в узлах кристаллической решетки. Электрическое сопротивление металла, обусловленное тепловым фактором, обозначим через $\rho_т$. Совершенно очевидно, что с ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов и связанные с ними флуктуации периодического поля решетки. А это, в свою очередь, усиливает рассеяние электронов и вызывает возрастание удельного сопротивления. Чтобы качественно установить характер температурной зависимости удельного сопротивления, воспользуемся следующей упрощенной моделью. Интенсивность рассеяния прямо пропорциональна поперечному сечению сферического объема, который занимает колеблющийся атом, а площадь поперечного сечения пропорциональна квадрату амплитуды тепловых колебаний Δa. Поэтому для длины свободного пробега электронов запишем

$$\bar{l}_т = [\pi (\Delta a)^2 N]^{-1}, \qquad (2.13)$$

где N — число атомов в единице объема материала.

Потенциальная энергия атома, отклоненного на Δa от узла решетки, определяется выражением

$$Э_{упр} = \frac{1}{2} k_{упр} (\Delta a)^2,$$

где $k_{упр}$ — коэффициент упругой связи, которая стремится вернуть атом в положение равновесия.

Согласно классической статистике средняя энергия одномерного гармонического осциллятора (колеблющегося атома) равна kT.

На этом основании запишем следующее равенство:

$$\frac{1}{2} k_{упр} (\Delta a)^2 = kT. \qquad (2.14)$$

С помощью формул (2.13) и (2.14) легко доказать, что длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна температуре:

$$\boxed{\bar{l}_т = \frac{k_{упр}}{2\pi NkT}.} \qquad (2.15)$$

Необходимо отметить, что полученное отношение не выполняется при низких температурах. Дело в том, что с понижением температуры могут уменьшаться не только амплитуды тепловых колебаний атомов, но и частоты колебаний. Поэтому в области низких температур рассеяние электронов тепловыми колебаниями узлов решетки становится неэффективным. Взаимодействие электрона с колеблющимся атомом лишь незначительно изменяет импульс электрона. В теории колебаний атомов решетки температуру оценивают относительно некоторой характеристической температуры, которую называют температурой Дебая. Эту характеристическую температуру обозначим символом θ_D. Температура Дебая определяет максимальную частоту тепловых колебаний, которые могут возбуждаться в кристалле:

$$\theta_D = h\nu_{max}/k.$$

Эта температура зависит от сил связи между узлами кристаллической решетки и является важным параметром твердого тела.

После подстановки выражения (2.15) в (2.10) можно прийти к выводу о том, что при $T > \theta_D$ удельное сопротивление металлов изменяется линейно с температурой:

$$\rho_т = \frac{1}{\gamma} = \frac{2\pi m_n^* k u_F}{e^2 k_{упр}} T = BT. \qquad (2.16)$$

Как показывает эксперимент, линейная аппроксимация температурной зависимости $\rho_т(T)$ справедлива и до температур порядка $(2/3)\,\theta_D$, где ошибка не превышает 10%. Для большинства металлов характеристическая температура Дебая не превышает 400—450 К. Поэтому

линейное приближение обычно справедливо при температурах от комнатной и выше. В низкотемпературной области ($T << \theta_D$), где спад удельного сопротивления обусловлен постепенным исключением все новых и новых частот тепловых колебаний (фононов), теория предсказывает степенную зависимость $\rho_т \sim T^5$. В физике это соотношение известно как закон Блоха — Грюнайзена. Температурный интервал, в котором наблюдается резкая степенная зависимость $\rho_т(T)$, обычно бывает довольно небольшим, причем экспериментальные значения показателя степени лежат в пределах от 4 до 6.

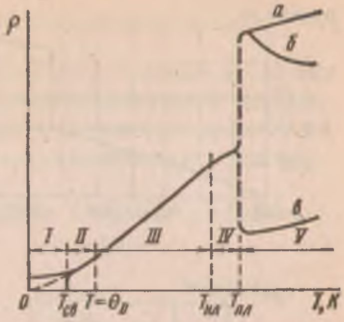


Рис. 2.4. Зависимость удельного сопротивления металлического проводника от температуры в широком диапазоне температур:

а, б, в — варианты изменения удельного сопротивления у различных расплавленных металлов

Типичная кривая изменения удельного сопротивления металлического проводника в зависимости от температуры представлена на рис. 2.4. В узкой области *I*, составляющей несколько кельвинов, у ряда металлов может наступить состояние сверхпроводимости (подробнее далее) и на рисунке виден скачок удельного сопротивления при температуре $T_{св}$. У чистых металлов совершенной структуры при стремлении температуры к 0 К удельное сопротивление также стремится к 0 (пунктирная кривая), а длина свободного пробега устремляется в бесконечность. Даже при обычных температурах длина свободного пробега электронов в металлах в сотни раз превышает расстояние между атомами.

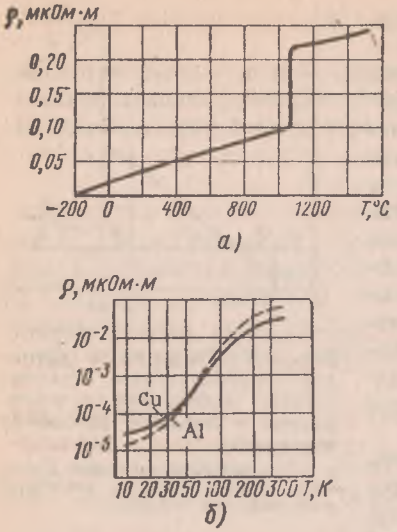
Средняя длина свободного пробега электронов при 0°C для ряда металлов ($\bar{l}$ 10^{10}, м)

Li	110	Cu	420
Na	350	Ag	570
K	370	Au	410
Ni	133	Fe	220

В пределах переходной области *II* наблюдается быстрый рост удельного сопротивления $\rho \sim T^n$, где n может быть до 5 и постепенно убывает с ростом температуры $\sim$ до 1 при $T = \theta_D$.

Линейный участок (область *III*) в температурной зависимости $\rho(T)$ у большинства металлов простирается до температур, близких к точке плавления. Исключение из этого правила составляют ферромагнитные металлы (см. далее), в которых имеет место дополнительное рассеяние электронов на нарушениях спинового порядка. Вблизи точки плавления, т. е. в области *IV*, начало которой отмечено на рис. 2.4 температурой $T_{нл}$, и в обычных металлах может наблюдаться некоторое отступление от линейной зависимости.

При переходе из твердого состояния в жидкое у большинства металлов наблюдается увеличение удельного сопротивления приблизи-



Рисы 2.5. Зависимости удельного сопротивления от температуры в широком интервале температур для меди (*а*) и при низких температурах для меди и алюминия (*б*)

тельно в 1,5—2 раза, хотя имеются и необычные случаи: у веществ со сложной кристаллической структурой, подобных висмуту и галлию, плавление сопровождается уменьшением ρ.

Эксперимент выявляет следующую закономерность: если плавление металла сопровождается увеличением объема, то удельное сопротивление скачкообразно возрастает; у металлов с противоположным изменением объема происходит понижение ρ.

При плавлении не происходит существенного изменения ни в числе свободных электронов, ни в характере их взаимодействия. Решающее влияние на изменение ρ оказывают процессы разупорядочения, нарушения дальнейшего порядка в расположении атомов. Аномалии, наблюдаемые в поведении некоторых металлов (Ga, Bi), могут быть объяснены увеличением модуля сжимаемости при плавлении этих веществ, что должно сопровождаться уменьшением амплитуды тепловых колебаний атомов.

На рис. 2.5,*а* показана реальная зависимость удельного сопротивления медного проводника от температуры в широком интервале температур, а на рис. 2.5,*б* дополнительно при низких температурах. Хотя, как известно, сверхпроводимости у меди не обнаружено, однако при температурах порядка 10—20 К удельное сопротивление меди весьма маленькое и отличается от ρ при 20°С почти на три порядка.

Относительное изменение удельного сопротивления при изменении температуры на один кельвин (градус) называют *температурным коэффициентом удельного сопротивления*:

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho}\,\frac{d\rho}{dT}. \tag{2.17}$$

Положительный знак α_ρ соответствует случаю, когда удельное сопротивление в окрестности данной точки возрастает при повышении температуры. Величина α_ρ также является функцией температуры. В области линейной зависимости ρ (T) справедливо выражение:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_\rho (T - T_0)],$$

где ρ_0 и α_ρ — удельное сопротивление и температурчый коэффициент удельного сопротивления, отнесенные к началу температурного диа-

пазона, т. е. температуре T_0; ρ — удельное сопротивление при температуре T.

Из формул (2.16), (2.17) следует, что значение α_ρ чистых металлов должно быть близким к $1/T$. Согласно экспериментальным данным большинство металлов имеют при комнатной температуре $\alpha_\rho \approx 0{,}004$ $К^{-1}$ (см. Приложение). Несколько большим α_ρ характеризуются ферромагнитные металлы.

На практике при измерении α_ρ часто бывает полезной следующая формула:

$$\alpha_\rho = \alpha_R + \alpha_l,$$

где α_R — температурный коэффициент сопротивления данного резистора; α_l — температурный коэффициент линейного расширения материала.

У чистых металлов $\alpha_\rho \gg \alpha_l$, поэтому у них $\alpha_\rho \approx \alpha_R$. Однако для термостабильных металлических сплавов такое приближение оказывается несправедливым.

§ 2.4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ДРУГИХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Как отмечалось, причинами рассеяния электронных волн в металле являются не только тепловые колебания узлов решетки, но и статические дефекты структуры, которые также нарушают периодичность потенциального поля кристалла. Рассеяние на статических дефектах структуры не зависит от температуры. Поэтому по мере приближения температуры к абсолютному нулю сопротивление реальных металлов стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением (см. рис. 2.4). Отсюда вытекает *правило Маттиссена* об аддитивности удельного сопротивления:

$$\boxed{\rho = \rho_т + \rho_{ост},}$$

т. е. полное сопротивление металла есть сумма сопротивления, обусловленного рассеянием электронов на тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки, и *остаточного сопротивления*, обусловленного рассеянием электронов на статических дефектах структуры.

Исключение из этого правила составляют сверхпроводящие металлы, в которых сопротивление исчезает ниже некоторой критической температуры.

Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит *рассеяние на примесях*, которые всегда присутствуют в реальном проводнике либо в виде загрязнения, либо в виде легирующего (т. е. преднамеренно вводимого) элемента. Следует заметить, что любая примесная добавка приводит к повышению ρ, даже если она обладает повышенной проводимостью по сравнению с основным металлом. Так, введение в медный проводник 0 ,01 ат. доли примеси серебра вызывает увеличение удельного сопротивления меди на 0,002 мкОм·м. Экспериментально установлено, что при малом содержании примесей удельное сопротив-

ление возрастает пропорционально концентрации примесных атомов. Этой опытной закономерности может быть дано следующее объяснение. Примесное рассеяние ограничивает длину свободного пробега электронов, которая в реальном проводнике определяется соотношением:

$$1/\bar{l} = 1/\bar{l}_т + 1/\bar{l}_п, \tag{2.18}$$

где $\bar{l}_т$ и $\bar{l}_п$ характеризуют рассеяние на тепловых колебаниях и на примесях, соответственно.

Рассматривая примесный атом в виде сферы с некоторым поперечным сечением рассеяния $S_п$, для длины свободного пробега $\bar{l}_п$, ограниченной рассеянием только на примесях, по аналогии с (2.13) запишем

$$1/\bar{l}_п \approx N_п S_п,$$

где $N_п$ — число примесных атомов в единице объема.

Учитывая вклад обоих механизмов рассеяния, для полного удельного сопротивления проводника получим

$$\rho = \frac{m_n^* u_F}{e^2 n \bar{l}} = \rho_т + \frac{m_n^* u_F S_п}{e^2 n} N_п. \tag{2.19}$$

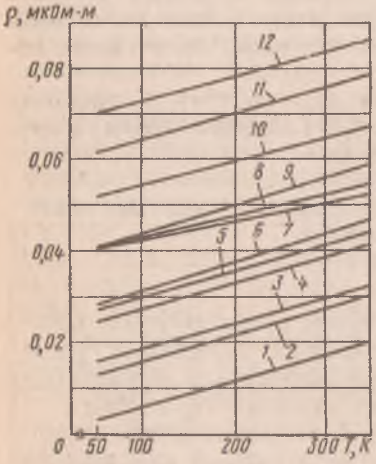


Рис. 2.6. Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов меди типа твердых растворов, иллюстрирующие правило Маттиссена:

1 — чистая Cu; *2* — Cu — 1,03 ат.% In; *3* — Cu — 1,12 ат.% Ni; *4* — Cu — 0,40 ат.% Sb; *5* — Cu — 0,89 ат.% Sn; *6* — Cu — 2,16 ат.% Ni; *7* — Cu — 1,20 ат.% Mn; *8* — Cu — 0,61 ат.% Fe; *9* — Cu — 3,32 ат.% Ni; *10* — Cu — 0,87 ат.% Fe; *11* — Cu — 1,13 ат.% Sb; *12* — Cu — 1,01 ат.% As

Иллюстрацией правила Маттиссена является рис. 2.6, из которого видно, что температурные зависимости удельного сопротивления чистой меди и ее сплавов с малым количеством (приблизительно до 4 ат. %) индия, сурьмы, олова, мышьяка взаимно параллельны; для сплавов с переходными металлами наблюдаются и некоторые отклонения от этого правила.

Одна из причин отклонений от правила Маттиссена может быть связана с влиянием примесей на упругие свойства металла, что сопровождается изменением колебательного спектра кристаллической решетки.

Различные примеси по-разному влияют на остаточное сопротивление металлических проводников. Эффективность примесного рассеяния определяется возмущающим потенциалом в решетке, значение которого тем выше, чем сильнее различаются валентности примесных атомов и металла-растворителя (основы).

Для одновалентных металлов из-

менение остаточного сопротивления на 1 ат. % примеси («примесный» коэффициент электросопротивления) подчиняется следующей закономерности:

$$\Delta\rho_{ост} = a + b\,(\Delta Z)^2, \tag{2.20}$$

где a и b — константы, зависящие от природы металла и периода, который занимает в Периодической системе элементов примесный атом; ΔZ — разность валентностей металла-растворителя и примесного атома.

Соотношение (2.20) известно в физике как правило Линде. Из него следует, что влияние металлоидных примесей на снижение проводимости сказывается сильнее, чем влияние примесей металлических элементов. Подтверждением этой закономерности могут служить экспериментальные данные, представленные на рис. 2.7.

Помимо примесей некоторый вклад в остаточное сопротивление, вносят собственные дефекты структуры — вакансии, атомы внедрения, дислокации, границы зерен. Концентрация точечных дефектов экспоненциально возрастает с температурой и может достигать высоких значений вблизи точки плавления. Кроме того, вакансии и междоузельные атомы легко возникают в материале при его облучении частицами высокой энергии, например, нейтронами из реактора или ионами из ускорителя. По измеренному значению сопротивления можно судить о степени радиационного повреждения решетки. Таким же образом можно проследить и за восстановлением (отжигом) облученного образца.

Изменение остаточного сопротивления меди на 1 ат. % точечных дефектов составляет: в случае вакансий 0,010—0,015 мкОм·м; в случае атомов внедрения 0,005—0,010 мкОм·м.

Остаточное сопротивление представляет собой весьма чувствительную характеристику химической чистоты и структурного совершенства металлов. На практике при работе с металлами особо высокой чистоты для оценки содержания примесей измеряют отношение удельных сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия:

$$\beta = \rho_{300}/\rho_{4,2}\,.$$

Чем чище металл, тем больше значение β. В наиболее чистых металлах, получаемых в настоящее время (со степенью чистоты 99,99999%), параметр β имеет значение порядка 10^5.

Большое влияние на удельное сопротивление металлов и сплавов

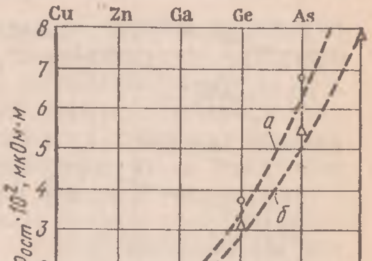


Рис. 2.7. Остаточное сопротивление меди на 1 ат. % концентрации примеси:

1 — верхний ряд элементов; *2* — нижний ряд элементов; *а* — $\Delta\rho_{ост} = 0{,}4(\Delta Z)^2$; *б* — $\Delta\rho_{ост} = 0{,}32(\Delta Z)^2$

оказывают искажения, вызываемые напряженным состоянием. Однако степень этого влияния определяется характером напряжений. Например, при всестороннем сжатии у большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колебаний решетки.

При упругом растяжении и кручении межатомные расстояния увеличиваются. Это сопровождается усилением рассеяния электронов и возрастанием ρ. Влияние упругого растяжения или сжатия при условии пропускания тока вдоль действующей силы учитывается формулой:

$$\rho = \rho_0 (1 \pm \varphi\sigma), \qquad (2.21)$$

где $\varphi = \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial\sigma}$ — коэффициент удельного сопротивления по давлению; σ — механическое напряжение в сечении образца.

Знак плюс в выражении (2.21) соответствует деформации при растяжении, а знак минус — при сжатии. Обычно коэффициент φ составляет $(1 \div 5)10^{-11}$ $Па^{-1}$.

Пластическая деформация и *наклеп* всегда повышают удельное сопротивление металлов и сплавов. Однако это повышение даже при значительном наклепе чистых металлов составляет единицы процентов.

Термическая закалка приводит к повышению ρ, что связано с искажениями решетки, появлением внутренних напряжений. При рекристаллизации путем термической обработки (отжига) удельное сопротивление может быть снижено до первоначального значения, поскольку происходит «залечивание» дефектов и снятие внутренних напряжений.

§ 2.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В технике широко применяются металлические сплавы, имеющие структуру *неупорядоченного твердого раствора*. При образовании твердого раствора сохраняется кристаллическая решетка металла-растворителя, изменяется лишь ее период. Многие металлы, имеющие одинаковый тип кристаллической структуры, смешиваются в любых пропорциях, т. е. образуют непрерывный ряд твердых растворов. Вместе с тем существует немало металлических систем, компоненты которых обладают ограниченной взаимной растворимостью или вообще не растворимы в твердой фазе.

Статистическое распределение атомов разных сортов по узлам кристаллической решетки вызывает значительные флуктуации периодического потенциального поля кристалла, что, в свою очередь, приводит к сильному рассеянию электронов. Как и в случае металлов, полное сопротивление сплава можно выразить в виде суммы двух слагаемых:

$$\boxed{\rho_{спл} = \rho_т + \rho_{ост},} \qquad (2.22)$$

где $\rho_т$ — сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки; $\rho_{ост}$ — добавочное (остаточное) сопро-

тивление, связанное с рассеянием электронов на неоднородностях структуры сплава.

Специфика твердых растворов состоит в том, что $\rho_{ост}$ может существенно (во много раз) превышать тепловую составляющую.

Для многих двухкомпонентных сплавов изменение $\rho_{ост}$ в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью вида

$$\boxed{\rho_{ост} = Cx_A x_B = Cx_B(1 - x_B),} \qquad (2.23)$$

где C — константа, зависящая от природы сплава; x_A и x_B — атомные доли компонентов в сплаве.

Соотношение (2.23) получило название *закона Нордгейма.* Из него следует, что в бинарных твердых растворах A—B остаточное сопротивление увеличивается как при добавлении атомов B к металлу A, так и при добавлении атомов A к металлу B, причем это изменение характеризуется симметричной кривой. В непрерывном ряду твердых растворов удельное сопротивление тем больше, чем дальше по своему составу сплав отстоит от чистых компонентов. Остаточное сопротивление достигает своего максимального значения при равном содержании каждого компонента ($x_A = x_B = 0{,}5$).

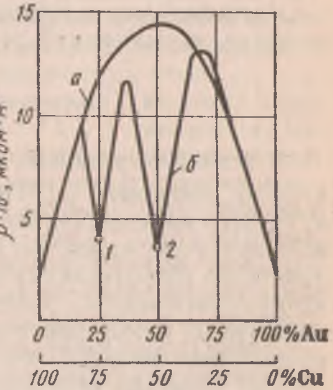


Рис. 2.8. Зависимость удельного сопротивления от состава сплавов Au — Cu:

а — для неупорядоченных сплавов (после закалки); *б* — для упорядоченных сплавов (после отжига); *1* — соответствует сплаву Cu_3Au; *2* — CuAu

Закон Нордгейма довольно точно описывает изменение удельного сопротивления непрерывных твердых растворов в том случае, если при изменении состава не наблюдается фазовых переходов и ни один из их компонентов не принадлежит к числу переходных или редкоземельных элементов (рис. 2.8). Примером подобных систем могут служить сплавы Au — Ag, Cu — Ag, Cu — Au, W — Mo и др.

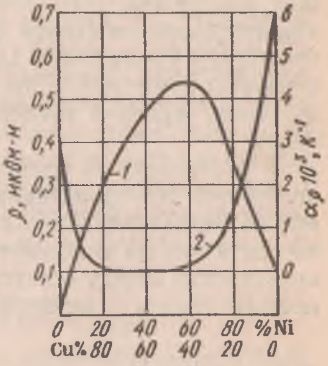


Рис. 2.9. Зависимость удельного сопротивления (*1*) и температурного коэффициента удельного сопротивления (*2*) медно-никелевых сплавов от процентного содержания компонентов

Несколько иначе ведут себя твердые растворы, компонентами которых являются металлы переходной группы (рис. 2.9). В этом случае при высоких концентрациях компонентов наблюдается существенно большая величина остаточного сопротивления, что связано с переходом части валентных электронов на внутренние незаполненные *d*-оболочки атомов переходных металлов. Кроме того, в подобных сплавах максималь-

ное ρ часто соответствует концентрациям, отличным от 50%.

Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его α_ρ. Это вытекает из того, что в твердых растворах $\rho_{ост}$, как правило, существенно превышает $\rho_т$ и не зависит от температуры. В соответствии с определением температурного коэффициента

$$\alpha_\rho^{спл} = \frac{1}{\rho_{спл}} \frac{d\rho_{спл}}{dT} = \frac{1}{\rho_{ост} + \rho_т} \frac{d\rho_т}{dT}. \qquad (2.24)$$

Учитывая, что α_ρ чистых металлов незначительно отличаются друг от друга, выражение (2.24) легко преобразовать к следующему виду:

$$\alpha_\rho^{спл} = \frac{1}{1 + \rho_{ост}/\rho_т} \frac{1}{\rho_т} \frac{d\rho_т}{dT} \approx \frac{\alpha_\rho^{мет}}{1 + \rho_{ост}/\rho_т}. \qquad (2.25)$$

В концентрированных твердых растворах $\rho_{ост}$ обычно на порядок и более превышает $\rho_т$. Поэтому $\alpha_\rho^{спл}$ может быть значительно ниже α_ρ чистого металла. На этом основано получение термостабильных проводящих материалов. Во многих случаях температурная зависимость удельного сопротивления сплавов оказывается более сложной, чем та, которая вытекает из простой аддитивной закономерности (2.22). Температурный коэффициент удельного сопротивления сплавов может быть существенно меньше, чем предсказывает соотношение (2.25). Отмеченные аномалии отчетливо проявляются в медно-никелевых сплавах (см. рис. 2.9). В некоторых сплавах при определенных соотношениях компонентов наблюдается отрицательный α_ρ.

Такое изменение ρ и α_ρ от процентного содержания компонентов сплава, по-видимому, можно объяснить тем, что при более сложных составе и структурах по сравнению с чистыми металлами сплавы нельзя рассматривать как классические металлы, т. е. изменение проводимости их обусловливается не только изменением длины свободного пробега электронов, но в некоторых случаях и частичным возрастанием концентрации носителей заряда при повышении температуры. Сплав, у которого уменьшение длины свободного пробега с увеличением температуры компенсируется возрастанием концентрации носителей заряда, имеет нулевой температурный коэффициент удельного сопротивления.

В разбавленных растворах, когда один из компонентов (например, компонент В) характеризуется очень низкой концентрацией и его можно рассматривать как примесь, в формуле (2.23) без ущерба для точности можно положить $(1 - x_в) \approx 1$. Тогда приходим к линейной зависимости между остаточным сопротивлением и концентрацией примесных атомов в металле (см. § 2.4):

$$\rho_{ост} = Cx_в,$$

где константа C характеризует изменения остаточного сопротивления $\Delta\rho_{ост}$ на 1 ат. % примеси.

Некоторые сплавы имеют тенденцию образовывать *упорядоченные структуры*, если при их изготовлении выдержаны определенные пропорции в составе. Причина упорядочения заключается в более сильном

химическом взаимодействии разнородных атомов по сравнению с атомами одного сорта. Упорядочение структуры происходит ниже некоторой характеристической температуры $T_{кр}$, называемой критической (или температурой Курнакова). Например, сплав, содержащий 50 ат. % Cu и 50 ат. % Zn (β — латунь) обладает объемноцентрированной кубической структурой. При $T > 360°C$ атомы меди и цинка распределены по узлам решетки случайным образом, статистически. Ниже этой критической температуры сплав упорядочивается таким образом, что его структура становится аналогичной структуре кристалла CsCl (см. рис. 1.8,*б*), т. е. атомы меди располагаются в вершинах куба, а атомы цинка — в центре кубических ячеек.

Упорядоченные структуры существуют не только у сплавов эквиатомного состава. Например, в системе Cu — Au, упорядочение наблюдается у составов Au Cu и Cu_3Au. Образование упорядоченных структур сопровождается снижением удельного сопротивления твердого раствора, причем весьма существенным (см. рис. 2.8). Подобные экспериментальные факты являются убедительным подтверждением квантовой теории электропроводности, согласно которой причиной электрического сопротивления твердых тел является не столкновение свободных электронов с атомами решетки, а рассеяние их на дефектах структуры, ответственных за нарушение трансляционной симметрии. При упорядочении твердого раствора восстанавливается периодичность электростатического поля атомного остова решетки, благодаря чему увеличивается длина свободного пробега электронов и практически полностью исчезает добавочное сопротивление, обусловленное рассеянием на микронеоднородностях сплава.

В том случае, когда компоненты бинарной системы не обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии, структура застывшего после кристаллизации сплава представляет собой *смесь двух фаз*. Удельное сопротивление таких гетерофазных сплавов в первом приближении линейно изменяется с изменением состава, т. е. возрастает пропорционально содержанию металла с бóльшим значением ρ. Однако в силу значительной структурной чувствительности электрических свойств неоднородных материалов возможны заметные отклонения от простой аддитивности, вызванные размерами частиц, их формой, распределением в материале. Например, если одна из фаз образует непрерывно связанную матричную основу, в которую вкраплены несоприкасающиеся между собой частицы другой фазы, то удельную проводимость смеси следует рассчитывать по формуле:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \gamma_0 \left[1 + \frac{\theta_V}{(1-\theta_V)/3 + \gamma_0/(\gamma_1 - \gamma_0)} \right],$$

где γ_0, γ_1 — проводимость матричной основы и включений второй фазы; θ_V — объемная доля включений.

§ 2.6. СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРОВОДНИКОВ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

На высоких частотах наблюдается неравномерное распределение электрического тока по сечению проводников: плотность тока максимальна

на поверхности и убывает по мере проникновения в глубь проводника. Это явление получило название *поверхностного эффекта* (скин-эффекта).

Неравномерное распределение тока объясняется действием магнитного поля того же проводника. Сцепленный с проводом магнитный поток пропорционален току:

$$\Phi = Li,$$

где L — индуктивность проводника.

Изменение магнитного потока вызывает появление э. д. с. самоиндукции

$$e_L = -L\frac{di}{dt}.$$

Если ток изменяется по синусоидальному закону, то индуцируемая э. д. с. пропорциональна частоте:

$$i = I_m \sin\omega t; \quad e_L = -\omega L I_m \cos\omega t.$$

Э. д. с. самоиндукции имеет направление, противоположное току в проводе и тормозит его изменение в соответствии с законом Ленца. При прохождении переменного тока переменное магнитное поле возникает как вне проводника, так и внутри него, причем по отношению к этому полю различные участки сечения провода находятся не в одинаковых условиях. Действительно, потокосцепление максимально для внутренней центральной жилы и минимально для поверхностных слоев проводника. Поэтому э. д. с. самоиндукции максимальна в центре проводника и затухает в направлении к поверхности. Соответственно и плотность тока наиболее сильно ослабляется в центральных частях проводника и в меньшей степени у поверхности. С ростом частоты «вытеснение» тока к поверхности проводника проявляется сильнее, так как э. д. с. самоиндукции пропорциональна частоте. Если радиус кривизны поверхности проводника велик по сравнению с глубиной, на которой сосредоточена основная часть тока, то его можно рассматривать как бесконечное полупространство, заполненное веществом.

Приняв для проводящего полупространства направление тока за ось X, нормаль к поверхности — за ось Z и считая, что распределение остается неизменным вдоль оси X, получим следующее уравнение распределения тока по сечению проводника:

$$J_x(z) = J_0 \exp(-z/\Delta),$$

где J_0 — плотность тока на поверхности; Δ — глубина проникновения поля в проводник.

Плотность тока изменяется по тому же закону, что и напряженность электрического поля, так как $J = \gamma E$.

Глубина проникновения поля численно равна расстоянию, на котором амплитуда напряженности поля, а следовательно, и плотности тока, уменьшается в e раз по отношению к своему значению на поверхности проводника. По мере удаления от поверхности изменяется не

только амплитуда поля, но и фаза электромагнитных колебаний на $-z/\Delta$, т. е. внутри проводящей среды колебания запаздывают по фазе по отношению к колебаниям на поверхности.

Резкость проявления поверхностного эффекта усиливается не только при увеличении частоты, но и при увеличении магнитной проницаемости μ и удельной проводимости γ материала. Это объясняется тем, что увеличение μ вызывает увеличение потока внутри провода, т. е. приводит к возрастанию индуктивности проводника L, а увеличение γ усиливает влияние э. д. с. самоиндукции. Связь глубины проникновения поля с физическими характеристиками вещества определяется выражением:

$$\boxed{\Delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\gamma\mu_0\mu}} = \sqrt{\frac{1}{\pi f\mu_0\mu\gamma}},} \tag{2.26}$$

где $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная.

В случае сильно выраженного поверхностного эффекта значение тока рассчитывают по формуле:

$$I = \Pi \int_0^\infty J_0 e^{-z/\Delta} dz = J_0 \Pi \Delta, \tag{2.27}$$

где Π — периметр сечения проводника; для провода круглого сечения $\Pi = \pi d$.

При высоких частотах плотность тока во всех частях сечения, за исключением небольшого поверхностного слоя, практически равна нулю. Поэтому расширение пределов интегрирования в (2.27) до ∞ не может существенно повлиять на результаты расчета. Формула (2.27) показывает, что экспоненциальное распределение плотности переменного тока по сечению реального проводника эквивалентно однородному распределению с плотностью J_0 в пределах тонкого слоя толщиной Δ. На основании этого введем понятие эквивалентной площади сечения проводника, занятой током при воздействии высокочастотного поля:

$$\boxed{S_э = \Pi\Delta = \pi d\Delta.}$$

Поскольку центральная часть сечения проводника почти не используется, активное сопротивление провода $R_\sim$ при прохождении по нему переменного тока больше, чем его активное сопротивление R_0 при постоянном токе. Коэффициент увеличения сопротивления k_R цилиндрического провода круглого сечения S_0 рассчитывают по формуле

$$k_R = \frac{R_\sim}{R_0} = \frac{S_0}{S_э} = \frac{\pi d^2/4}{\pi d\Delta} = \frac{d}{4\Delta}. \tag{2.28}$$

Формула (2.28) справедлива при $\Delta \ll d$.

В радиотехнике для плоских проводников используют специальную характеристику — сопротивление квадрата поверхности R_S, определяемое (в Ом) из выражения

$$R_S = \rho/\Delta, \tag{2.29}$$

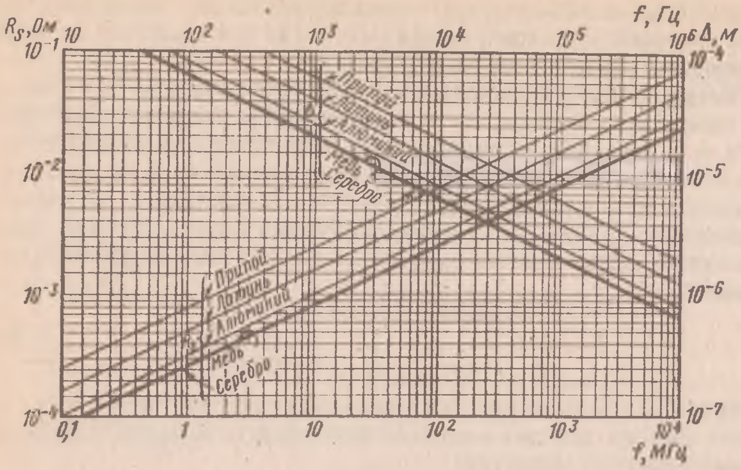


Рис. 2.10. Характеристики скин-эффекта для плоских проводников:

Масштабная сетка выполняется для нижней шкалы частот. При использовании верхней шкалы частот необходимо отсчитываемые значения R_S делить, а значения Δ умножить на 10^2

которое показывает, что активное сопротивление R_S плоского проводника бесконечной толщины в случае поверхностного эффекта равно сопротивлению плоского проводника толщиной Δ для постоянного тока.

Значения R_S и глубина проникновения Δ для некоторых важнейших металлов и сплавов в зависимости от частоты показаны на рис. 2.10.

§ 2.7. СОПРОТИВЛЕНИЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Металлические пленки широко используются в микроэлектронике в качестве межэлементных соединений, контактных площадок, обкладок конденсаторов, магнитных и резистивных элементов интегральных схем. Электрические свойства тонких пленок металлов и сплавов могут значительно отличаться от свойств объемных образцов исходных проводниковых материалов. Одной из причин такого различия является разнообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме. При варьировании условий конденсации структура образующихся пленок может изменяться от предельно неупорядоченного мелкодисперсного состояния (аморфный конденсат) до структуры весьма совершенного монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки). Другая причина изменения свойств материала в пленочном состоянии связана с проявлением размерных эффектов, т. е. с возрастающей ролью поверхностных процессов по сравнению с объемными. В частности, в электропроводности размерный эффект возникает в том случае,

когда толщина пленки оказывается соизмеримой со средней длиной свободного пробега электронов. В этих условиях допущение о независимости удельного сопротивления материала от геометрических размеров образца становится несправедливым.

Структура пленок претерпевает существенные изменения на различных стадиях их конденсации. На рис. 2.11 приведены типичные зависимости удельного сопротивления ρ_δ и температурного коэффициента удельного сопротивления $\alpha_{\rho\delta}$ от толщины пленки. Пунктиром показаны значения ρ и α_ρ для объемного образца проводника. У большинства пленок в функциональной зависимости $\rho(\delta)$ наблюдаются три различные области. Область *I* соответствует толщине около 0,1 мкм и выше. В этой области удельное сопротивление близко к сопротивлению массивного образца. Область *II* охватывает диапазон изменения δ от 10^{-1} до 10^{-2} мкм. На этом участке удельное сопротивление пленки уже существенно больше сопротивления массивного образца, а $\alpha_{\rho\delta}$ приближается к нулю. Область *III*, соответствующая толщине порядка 10^{-3} мкм, характеризуется очень высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления.

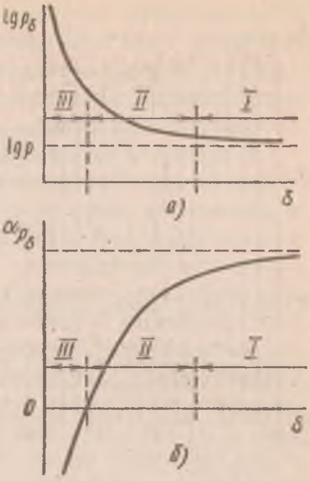


Рис. 2.11. Зависимости удельного сопротивления (*а*) и температурного коэффициента удельного сопротивления (*б*) тонкой металлической пленки от ее толщины

Для объяснения показанной зависимости надо принять во внимание, что тонкие пленки на ранних стадиях конденсации имеют *островковую структуру*, т. е. при малом количестве осажденного металла его частицы располагаются на диэлектрической подложке в виде отдельных разрозненных зерен — островков. Электропроводность пленки возникает при некотором минимальном количестве осажденного металла, однако еще до образования соединительных мостиков между островками металла. При приложении электрического поля (в плоскости пленки) происходит переход электронов через узкие диэлектрические зазоры между соседними островками. Механизмами, ответственными за перенос заряда, являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование; в частности, туннелировать могут электроны, расположенные выше уровня Ферми. Переход электронов облегчается при повышении температуры. Кроме того, сопротивление пленки островковой структуры во многом определяется поверхностным сопротивлением участков подложки, на которых нет зерен металла. А поверхностное сопротивление диэлектриков с увеличением температуры падает. Эти причины и обусловливают отрицательный α_ρ пленок малой толщины.

При увеличении количества осажденного металла величина зазоров между островками уменьшается, проводимость пленок растет,

отрицательный α_ρ становится меньше по модулю, а затем меняет знак. Значение толщины пленки, при которой происходит смена знака α_ρ, зависит от рода металла, условий формирования пленки, концентрации примесей, состояния поверхности подложки и в реальных случаях составляет несколько нанометров.

В процессе дальнейшей конденсации вещества на подложке происходит слияние островков и образование сначала проводящих цепочек и каналов, а затем — сплошного однородного слоя. Но и в сплошной пленке удельное сопротивление больше, чем удельное сопротивление исходного проводника, что является следствием высокой концентрации дефектов — вакансий, дислокаций, границ зерен, образующихся при срастании островков. Большое влияние на свойства пленок оказывают примеси, поглощаемые из остаточных газов. Примесные атомы, захваченные в пленку во время ее осаждения, могут впоследствии мигрировать к границам зерен, где имеется большая вероятность выпадения их в отдельную фазу. Хорошо известно, что диффузия по границам зерен протекает на несколько порядков быстрее, чем по объему пленки. Пленки, подвергшиеся окислению по границам зерен, не являются электрически непрерывными, даже если физически они оказываются сплошными. Окисленные границы зерен увеличивают отрицательный температурный коэффициент сопротивления почти так же, как это происходит в островковых пленках.

Увеличению удельного сопротивления пленки способствует и *размерный эффект*, т. е. сокращение длины свободного пробега электронов вследствие их отражения от поверхности образца. Полагая (основываясь на правиле Маттиссена), что процессы рассеяния электронов в объеме и на поверхности статистически независимы, аддитивны, для длины свободного пробега $\bar{l}_\delta$ электронов в пленке запишем:

$$1/\bar{l}_\delta = 1/\bar{l} + 1/\bar{l}_S,$$

где $\bar{l}$ и $\bar{l}_S$ — длины свободного пробега электронов при рассеянии в объеме и на поверхности.

Полагая в грубом приближении $\bar{l}_S \approx \delta$, с учетом (2.19) получим:

$$\rho_\delta = \frac{m_n^* u_F}{n e^2 \bar{l}_\delta} = \rho\left(1 + \frac{\bar{l}}{\delta}\right), \qquad (2.30)$$

где ρ — удельное объемное сопротивление материала.

При комнатной температуре поверхностное рассеяние электронов оказывает значительное влияние на бо́льшую часть пленок из чистых металлов в том случае, если их толщина меньше 200—300 Å. Однако при низких температурах, когда длина свободного пробега электронов в объеме материала существенно возрастает, влияние размерных эффектов проявляется при гораздо бо́льших толщинах пленок.

Ограничения длины свободного пробега вызывают лишь те столкновения с поверхностью пленки, которые носят неупругий характер, являются незеркальными. При таком отражении направление, в котором движется электрон после столкновения, не зависит от его первоначальной траектории.

Теория электропроводности дает более точные по сравнению с формулой (2.30) выражения для удельного сопротивления, учитывающие размерные эффекты:

$$\rho_\delta = \rho \left[1 + \frac{3}{8} (1 - F_0) \frac{\bar{l}}{\delta} \right] \text{ для } \delta/\bar{l} > 1,$$

$$\rho_\delta = \rho \left[\frac{4}{3} \frac{\bar{l}}{\delta} \frac{1 - F_0}{1 + F_0} \left(\ln \frac{\bar{l}}{\delta} \right)^{-1} \right] \text{ для } \delta/\bar{l} \ll 1,$$

где F_0 — параметр зеркальности, характеризующий долю электронов, упруго отраженных от поверхности.

Поскольку характер зарождения и роста пленок зависит от множества случайных факторов, на практике трудно получить точное совпадение значений ρ_δ для пленок одинаковой толщины. Поэтому для сравнительной оценки проводящих свойств тонких пленок пользуются параметром *сопротивление квадрата* $R_\square$ (или сопротивление на безразмерный квадрат, или удельное поверхностное сопротивление), численно равным сопротивлению участка пленки, длина которого равна его ширине при прохождении тока через две его противоположные грани параллельно поверхности подложки:

$$\boxed{R_\square = \rho_\delta / \delta.} \tag{2.31}$$

Подбором толщины пленки можно изменять $R_\square$ независимо от удельного сопротивления. Вместе с тем, для определения $R_\square$ не требуется измерение толщины пленки.

Ввиду того, что $R_\square$ не зависит от величины квадрата, сопротивление тонкопленочного резистора легко рассчитать по формуле:

$$R = R_\square \frac{l_0}{d_0},$$

где l_0 — длина резистора в направлении прохождения тока; d_0 — ширина пленки.

Для изготовления тонкопленочных резисторов обычно требуются пленки с поверхностным сопротивлением 500—1000 Ом/квадрат. В качестве резистивных материалов наиболее часто используют тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, тантал, рений, хром) и сплав никеля с хромом. Пленочные резисторы из чистых металлов имеют то преимущество, что они постоянны по составу и поэтому легче обеспечивается однородность их структуры. А это, в свою очередь, приводит к повышенной стабиль-

Рис. 2.12. Взаимосвязь между электрическими параметрами резистивных металлических пленок

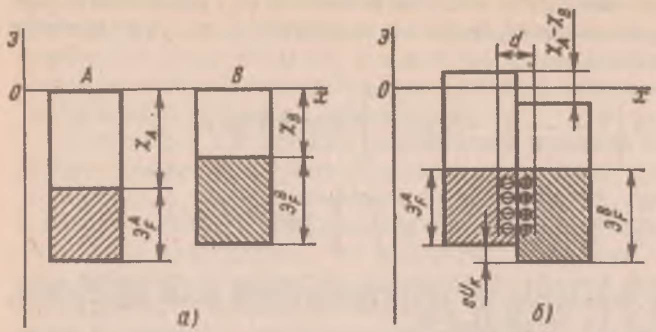


Рис. 2.13. Энергетическая диаграмма контакта двух металлов

ности электрических параметров. Некоторые характеристики резистивных пленок из тугоплавких металлов приведены на рис. 2.12.

§ 2.8. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

При соприкосновении двух различных металлов между ними возникает контактная разность потенциалов. Это явление открыл итальянский физик А. Вольта в 1797 г. Согласно квантовой теории, основной причиной появления разности потенциалов на контакте является различная энергия Ферми у сопрягаемых металлов.

Пусть в изолированном состоянии электронный газ в металлах А и В характеризуется энергиями Ферми $Э_F^A$ и $Э_F^B$, отсчитываемыми от дна зоны проводимости (рис. 2.13,*а*). Термодинамические работы выхода электронов равны соответственно χ_A и χ_B. Кинетическая энергия электронов, находящихся на уровне Ферми, в различных металлах различна. Поэтому при контактировании материалов возникает более интенсивный переход электронов из области с бóльшим значением энергии $Э_F$ в область, где эта энергия меньше, т. е. из металла В в металл А. Действительно, электроны стремятся занять состояние с минимальной энергией. Невероятно, чтобы в одном из металлов оставались свободными состояния с низкой энергией, в то время, как в другом металле заполнены состояния с более высокой энергией. Фактически переход электронов из металла В в металл А есть переход электронов в данной системе на более низкие энергетические уровни. В результате такого процесса металл В заряжается положительно, а металл А — отрицательно; между ними возникает разность потенциалов, препятствующая дальнейшему переходу носителей заряда. Равновесие наступит тогда, когда работа электрона по преодолению сил возникшего поля станет равной разности энергий электронов, переходящих через контакт (см. рис. 2.13,*б*):

$$eU_к = Э_F^B = Э_F^A.$$

Таким образом, внутренняя контактная разность потенциалов определяется как разность энергий Ферми, отсчитываемых от дна зоны проводимости, для изолированных металлов А и В.

Наличие контактного поля обеспечивает равенство потоков электронов из одного металла в другой в состоянии равновесия. Так как скорости хаотического движения электронов весьма велики, равновесие устанавливается очень быстро — за время $\sim 10^{-16}$ с. В условиях установившегося равновесия уровень Ферми в обоих металлах должен быть одинаков: энергетические уровни в металле, зарядившемся отрицательно, поднимутся, а в металле, зарядившемся положительно, опустятся. Благодаря заряду областей выравнивание уровней может произойти при переходе небольшого количества электронов. Двойной электрический слой d, существующий в области контакта, очень тонок (порядка периода решетки) и не влияет на прохождение электрического тока через контакт. Так как энергия Ферми в металлах имеет значение порядка нескольких электронвольт, то контактная разность потенциалов между двумя металлами может составлять от десятых долей до нескольких вольт.

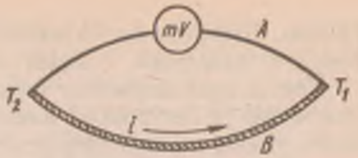


Рис. 2.14. Схема устройства термопары

Термоэлемент, составленный из двух различных проводников, образующих замкнутую цепь, называют термопарой (рис. 2.14). При различной температуре контактов в замкнутой цепи возникает ток, называемый термоэлектрическим. Если цепь разорвать в произвольном месте, то на концах разомкнутой цепи появится разность потенциалов, называемая термоэлектродвижущей силой. По имени первооткрывателя это явление получило название эффекта Зеебека. Как показывает опыт, в относительно небольшом температурном интервале термо-э. д. с. пропорциональна разности температур контактов (спаев):

$$\boxed{U \approx \alpha_т (T_2 - T_1).}$$

Здесь коэффициент пропорциональности $\alpha_т$ называют относительной дифференциальной или удельной термо-э. д. с. Значение $\alpha_т$ зависит от природы соприкасающихся проводников и температуры. Термо-э. д. с. в контуре складывается из трех составляющих. Первая из них обусловлена температурной зависимостью контактной разности потенциалов. В металлах с увеличением температуры уровень Ферми, хотя и слабо, но смещается вниз по энергетической шкале. Поэтому на холодном конце проводника он должен располагаться выше, чем на горячем. Следствием смещения уровня Ферми и является возникновение контактной составляющей термо-э. д. с.

Вторая составляющая термо-э. д. с. обусловлена диффузией носителей заряда от горячих спаев к холодным. Средняя энергия электронов в металле, хотя и немного, но все же изменяется с температурой. Электроны, сосредоточенные на горячем конце, обладают несколько большей кинетической энергией и большей скоростью движения по сравнению с носителями холодного конца. Поэтому они в большем числе диффундируют в направлении температурного градиента, чем в об-

ратном. Диффузионный поток, унося отрицательный заряд из горячего конца в холодный, создает между ними разность потенциалов.

Третья составляющая термо-э. д. с. возникает в контуре вследствие увлечения электронов квантами тепловой энергии (фононами). Их поток также распространяется к холодному концу. Все составляющие термо-э. д. с. определяются небольшой концентрацией электронов, расположенных на энергетических уровнях, близких к уровню Ферми, и отстоящих от него на величину порядка kT. Поэтому удельная термо-э. д. с. для металлов оказывается очень небольшой. Квантовая теория дает следующее выражение для удельной термо-э. д. с. одновалентных металлов:

$$\alpha_т \approx \pi^2 \frac{k}{e} \frac{kT}{Э_F}.$$

При комнатной температуре отношение $kT/Э_F$ имеет значение порядка 10^{-3}. Поэтому $\alpha_т$ должна составлять несколько мкВ/К.

Существенно большее значение удельной термо-э. д. с. можно получить при использовании металлических сплавов, которые имеют сложную зонную структуру.

Металлические термопары широко используются для точного измерения температуры. В процессе измерений необходимо стабилизировать температуру одного из спаев.

В реальных условиях полностью исключить перепады температуры практически невозможно. Поэтому в электрических цепях могут возникать паразитные термо-э. д. с. Для уменьшения их влияния в цепях электроизмерительных приборов следует подбирать контактирующие материалы с малыми значениями $\alpha_т$.

Необходимо отметить, что и в однородном проводнике, т. е. изготовленном из одного металла, при наличии градиента температуры на концах его также возникает разность потенциалов в силу рассмотренных выше причин. Ее значение, отнесенное к единичной разности температур на концах проводника, называют абсолютной удельной термо-э. д. с. Можно доказать, что в термопарном контуре относительная удельная термо-э. д. с. представляет собой разность абсолютных удельных термо-э. д. с. составляющих проводников:

$$\boxed{\alpha_т = \alpha_т^A - \alpha_т^B,} \tag{2.32}$$

где $\alpha_т^A$ и $\alpha_т^B$ — абсолютные удельные термо-э. д. с. контактирующих металлов А и В.

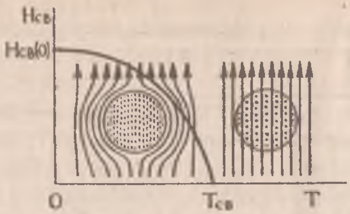
Из соотношения (2.32) следует, что если известно абсолютное значение удельной термо-э. д. с. одного материала, принятого в качестве эталона, то для любого другого материала этот параметр легко получить с помощью измерений относительно этого эталона. При измерении разности потенциалов на концах проволоки путем подсоединения вольтметра, надо учесть, что подводящие провода вольтметра быстро придут в термическое равновесие с концами проволоки. Поэтому результатом измерения будет относительная термо-э. д. с., так как возникает встречная э. д. с. соединительных проводов.

Для определения абсолютных термо-э. д. с. в качестве эталона наиболее часто используют свинец, у которого термоэлектрические свойства выражены очень слабо. При низких температурах наилучшими эталонами являются сверхпроводники, поскольку у последних абсолютная удельная термо-э. д. с. всегда равна нулю. Знак термо-э. д.с. считается отрицательным, если горячий конец проводника заряжается положительно, что характерно для большинства простых металлов. В общем случае абсолютная термо-э. д. с. сильно зависит от температуры и даже может изменять знак в процессе нагревания. Численные значения абсолютной удельной термо-э. д. с. для различных металлов при температурах, близких к комнатной, приведены в Приложении.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие основные виды проводников электрического тока вам известны?
2. Каков физический смысл уровня Ферми?
3. Какими свойствами обладает «электронный газ» в состоянии вырождения?
4. Почему удельное сопротивление металлов растет с повышением температуры?
5. Что называют температурным коэффициентом удельного сопротивления? Является ли он константой для данного металла?
6. Как влияют примеси на удельное сопротивление металлов? Сформулируйте правило Маттиссена
7. Почему металлические сплавы типа твердых растворов обладают более высоким удельным сопротивлением, нежели чистые компоненты, образующие сплав?
8. Объясните поведение проводников на высоких частотах
9. Как зависит удельное сопротивление тонких металлических пленок от их толщины и почему?
10. В каких условиях возможно появление термо-э. д. с. в замкнутой цепи? Назовите основные механизмы, ответственные за возникновение термо-э. д. с.

3 Проводниковые материалы



$$H_{св}(T)=H_{св}(0)[1-(T/T_{св})^2]$$

$$I_{св}=2\pi r H_{св}(T)$$

Nb, Nb_3Sn, Nb_3Ge

Сверхпроводимость возникает в металлах и сплавах при температуре ниже некоторого критического значения. Сверхпроводники являются идеальными диамагнетиками и поэтому выталкиваются из магнитного поля.

Сверхпроводимость разрушается сильным внешним магнитным полем. Предельный ток ограничивается достижением критической напряженности магнитного поля на поверхности образца.

§ 3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время не существует общепринятой классификации проводниковых материалов. В физике, химии и технике проводящие материалы классифицируют по различным признакам. Одна из возможных схем классификации проводников по составу, свойствам и техническому назначению показана на рис. 3.1.

§ 3.2. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

К этой группе материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более 0,1 мкОм·м. Наиболее распространенными среди этих материалов являются медь и алюминий (см. Приложение).

Медь

Преимущества меди, обеспечивающие ей широкое применение в качестве проводникового материала, следующие:

1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);

2) достаточно высокая механическая прочность;

3) удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии [даже в условиях высокой влажности медь окисляется на воздухе

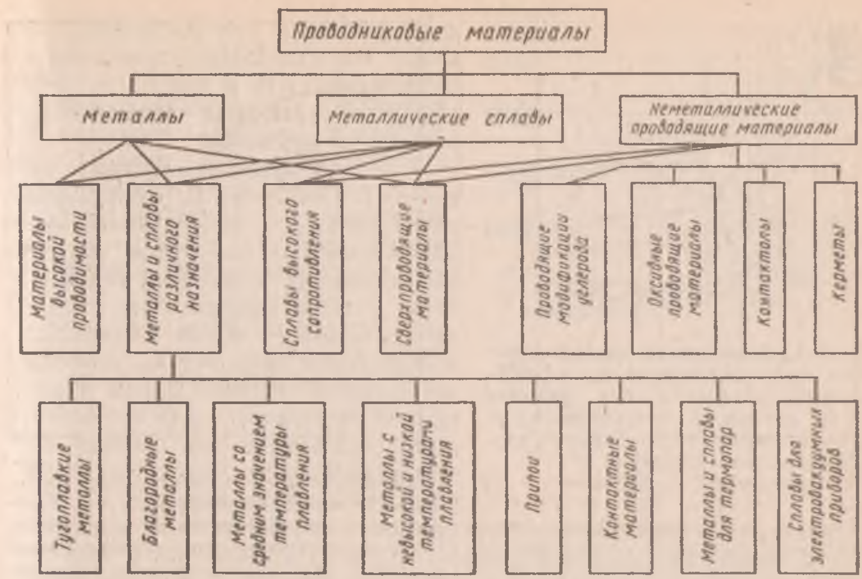


Рис. 3.1. Классификация проводниковых материалов

значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах (см. рис. 3.2);

4) хорошая обрабатываемость — медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра;

5) относительная легкость пайки и сварки.

Получение меди. Медь получают путем переработки сульфидных руд, чаще других встречающихся в природе. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьем медь, предназначаемую для электротехнических целей, обязательно подвергают электролитической очистке. Полученные после электролиза катодные пластины меди переплавляют в болванки массой 80—90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требуемого поперечного сечения.

Методом холодной протяжки получают твердую (твердотянутую) медь (маркируется МТ), которая благодаря влиянию наклепа имеет высокий пре-

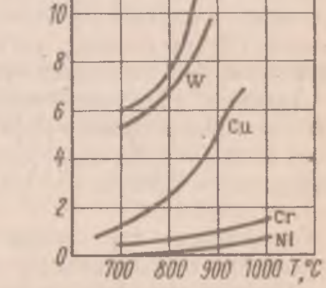


Рис. 3.2. Зависимость скорости окисления от температуры для железа, вольфрама, меди, хрома, никеля (на воздухе)

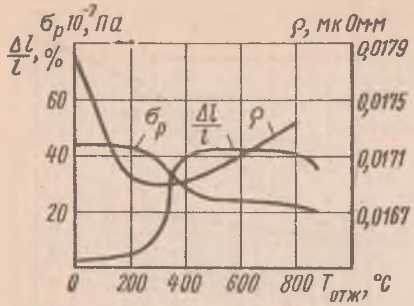


Рис. 3.3. Зависимости предела прочности при растяжении σ_p, относительного удлинения при разрыве $\Delta l/l$ и удельного сопротивления ρ меди от температуры отжига (продолжительность отжига 1 ч)

дел прочности при растяжении и малое относительное удлинение, а также твердость и упругость при изгибе; проволока из твердой меди несколько пружинит.

Если же медь подвергнуть отжигу, т. е. нагреву до нескольких сот градусов с последующим охлаждением, то получится мягкая (отожженная) медь (маркируется ММ), которая сравнительно пластична, обладает малой твердостью и небольшой прочностью, но весьма большим относительным удлинением при разрыве и (в соответствии с рассмотренными общими закономерностями) более высокой удельной проводимостью.

Отжиг меди производят в специальных печах без доступа воздуха, чтобы избежать окисления. Влияние отжига на свойства меди иллюстрирует рис. 3.3, из которого видно, что изменение механических свойств при отжиге оказывается значительно более резким, чем изменение удельного сопротивления.

Стандартная медь, по отношению к которой выражают в процентах удельные проводимости металлов и сплавов в отожженном состоянии при 20°С, имеет удельную проводимость 58 МОм/м, т. е. $\rho =$ $= 0{,}017241$ мкОм·м.

Марки меди. Из выпускаемых в СССР марок стандартной меди в качестве проводникового материала используют медь М1 и М0. Маркировка произведена по содержанию примесей в основном металле. Так, медь М1 содержит 99,90% Cu, а в общем количестве примесей (0,10%) кислорода должно быть не более 0,08%. Кислород является одной из наиболее вредных примесей в меди. При повышенном его содержании заметно ухудшаются механические и технологические свойства меди, а также затрудняется пайка и лужение. Медь, содержащая более 0,1% кислорода, легко разрушается при горячей обработке давлением, т. е. обладает красноломкостью.

Лучшими механическими свойствами обладает медь М0 (99,95% Cu), в составе которой содержится не более 0,05% примесей, в том числе не свыше 0,02% кислорода. Такую медь получают путем специального режима плавки. Из меди М0 может быть изготовлена наиболее тонкая проволока.

Специальные сорта меди. В электровакуумной технике применяют сорта меди, не содержащие кислорода. Их получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа CO. Выделяющийся при нагревании меди кислород вступает в реакцию с закисью углерода и удаляется в виде углекислого газа. Лучшая бескислородная медь содержит 99,97% Cu. Еще более чистым металлом является вакуумная медь, выплавленная в вакуумных ин-

дукционных печах в графитовых тиглях при остаточном давлении газа порядка 10^{-3} Па. Она может содержать 99,99% Cu. Свободная от кислорода медь по механической прочности и электрической проводимости мало отличается от электролитической меди, переплавленной обычным способом. Ее существенным преимуществом является высокая пластичность.

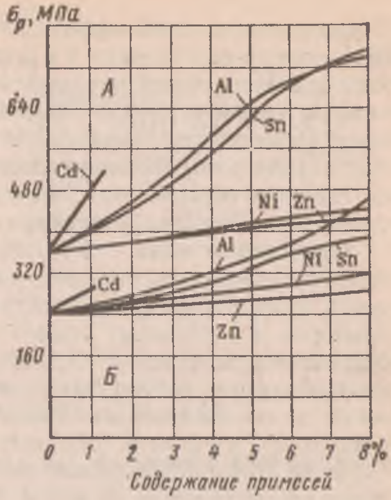


Рис. 3.4. Влияние содержания примесей на предел прочности при растяжении сплавов меди в холоднотянутом (*А*) и в отожженном (*Б*) состояниях

Свойства меди. Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей (см. § 2.4, рис. 2.7). Так, при содержании в меди 0,5% примеси Zn, Cd или Ag удельная проводимость ее снижается на 5%. При том же содержании Ni, Sn или Al удельная проводимость меди падает на 25—40%. Еще более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si или P, снижающие ее удельную проводимость на 55% и более. В то же время присадки многих металлов повышают механическую прочность и твердость меди как в холоднотянутом, так и отожженном состояниях (рис. 3.4).

Недостатком меди является ее подверженность атмосферной коррозии с образованием окисных и сульфидных пленок. Скорость окисления быстро возрастает при нагревании (см. рис. 3.2), однако прочность сцепления окисной пленки с металлом невелика. Вследствие окисления медь непригодна для слаботочных контактов. При высокой температуре в электрической дуге окись меди диссоциирует, обнажая металлическую поверхность. Металлическое отслаивание и термическое разложение окисной пленки вызывает повышенный износ медных контактов при сильных токах.

Значительное влияние на механические свойства меди оказывает водород. После водородного отжига твердость меди может уменьшиться в несколько раз. Разрушительное действие водорода сказывается особенно сильно при наличии кислорода, присутствующего в технической меди в виде закиси Cu_2O. Водород, легко проникая в глубь металла при повышенных температурах, вступает в реакцию:

$$Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O$$

Давление образующегося в металле водяного пара из-за незначительной скорости диффузии его может достигать нескольких тысяч атмосфер. Это приводит к образованию микротрещин, нарушающих вакуумную плотность материала и придающих ему хрупкость и ломкость. В производстве это явление называют водородной болезнью.

В меди, содержащей менее 0,001% кислорода, «водородной болезни» практически нет. Однако и в бескислородной меди после термообработки в водороде может наблюдаться ухудшение пластичности при повышенных температурах (300—800°С). Дело в том, что при нагревании происходит распад твердого раствора водорода в меди. Выделяющийся газ, находясь под большим давлением, разрывает металл и скапливается главным образом по границам зерен. При растяжении эти места становятся слабыми участками.

Применение меди. Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальваностегии и гальванопластике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей. Твердую медь употребляют в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления неизолированных проводов. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов и шнуров). Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол, медь применяют для спаев со стеклами, поскольку она обладает рядом замечательных свойств: низким пределом текучести, мягкостью и высокой теплопроводностью. Для впаивания в стекла медному электроду придают специальную форму в виде тонкого рантика, благодаря чему такие спаи называют рантовыми.

Алюминий

Сравнение свойств алюминия и меди. Вторым по значению (после меди) проводниковым материалом является алюминий — металл серебристо-белого цвета, важнейший из так называемых легких металлов (см. Приложение). Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается бо́льшая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два раза легче медных, несмотря на большее поперечное сечение. К тому же по сравнению с медью алюминий намного больше распространен в природе и характеризуется меньшей стоимостью. Отмеченные обстоятельства обусловливают широкое применение алюминия в электротехнике.

Недостатком алюминия является его низкая механическая прочность. Отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

Алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 при температуре 950°С.

Марки алюминия. Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты АЕ, содержащий не более 0,5% примесей. Изготовленная из алюминия АЕ и отожженная при температуре 350 ± 20°С проволока обладает удельным сопротивлением при 20°С не более 0,0280 мкОм·м. Алюминий высокой чистоты А97 (не более 0,03% примесей) применяют для изготовления алюминиевой фольги, электродов и корпусов электролитических конденсаторов. У алюминия особой чистоты А999 примеси не превышают 0,001%. Чистоту его контролируют по значению остаточного удельного сопротивления при температуре жидкого гелия, которое не должно превышать $4 \cdot 10^{-6}$ мкОм·м.

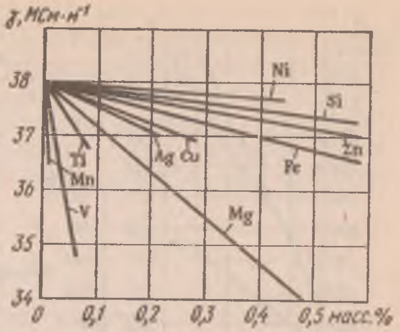


Рис. 3.5. Зависимости удельной проводимости отожженного алюминия от содержания примесей

Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия (рис. 3.5). Добавки таких примесей, как никель, кремний, цинк, железо, мышьяк, сурьма, свинец и висмут, в количестве 0,5% снижают удельную проводимость алюминия в отожженном состоянии не более чем на 2—3%. Более заметное действие оказывают примеси меди, серебра и магния, снижающие ее на 5—10% при том же содержании по массе. Очень сильно снижают удельную проводимость алюминия добавки ванадия, титана и марганца. Можно сказать, что примеси, не образующие твердых растворов с алюминием, мало влияют на его электрическую проводимость, а примеси, образующие твердый раствор, заметно снижают ее; исключением является цинк. Закалка увеличивает сопротивление алюминия в присутствии тех примесей, которые увеличивают свою растворимость при нагревании. В техническом алюминии главными примесями являются кремний и железо.

Прокатку, протяжку и отжиг алюминия производят аналогично соответствующим операциям для меди. Из алюминия путем прокатки можно получать очень тонкую (6—7 мкм) фольгу, применяемую в качестве обкладок в бумажных конденсаторах, или пластины конденсаторов переменной емкости.

Зависимость некоторых физических свойств алюминия от температуры показана на рис. 3.6, а температурная зависимость удельного сопротивления при температурах ниже 0°С — на рис. 2.5,*б*. Интересно отметить, что при температуре жидкого азота по значению удельного сопротивления алюминий почти сравнивается с медью, а при еще более низких температурах становится даже лучше ее. Поэтому перспек-

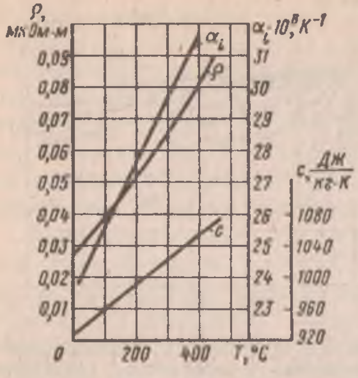


Рис. 3.6. Зависимости удельного сопротивления ρ, удельной теплоемкости c и температурного коэффициента линейного расширения α_l от температуры для алюминия

тивно использование алюминия в качестве криопроводника.

Поверхность алюминия. Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой пленкой окиси с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта алюминиевых проводов, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами. Поэтому для пайки алюминия применяют специальные пасты-припои или используют ультразвуковые паяльники. Более толстый слой окисла, который создает надежную электрическую изоляцию на сравнительно высокие напряжения, получают с помощью электрохимической обработки алюминия.

Оксидная изоляция прочна механически и нагревостойка; она может быть сравнительно тонкой (слой окисла толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение порядка 100 В, а толщиной 0,04 мм — около 250 В).

Из оксидированного алюминия изготавливают различные катушки без дополнительной междувитковой и междуслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции проводов являются ее ограниченная гибкость (особенно при большой толщине слоя окисла) и заметная гигроскопичность (в тех случаях, когда не требуется большой нагревостойкости оксидной изоляции, ее покрывают лаком).

Наиболее широкое применение оксидная изоляция получила в электролитических конденсаторах; ее используют также в некоторых типах выпрямителей и разрядников.

На практике важное значение имеет вопрос защиты от гальванической коррозии в местах контакта алюминия и меди. Если область контакта подвергается воздействию влаги, то возникает местная гальваническая пара с довольно высоким значением э. д. с., причем полярность этой пары такова, что на внешней поверхности контакта ток направлен от алюминия к меди, вследствие чего алюминиевый проводник может быть сильно разрушен коррозией. Поэтому места соединения медных проводников с алюминиевыми должны быть тщательно защищены от увлажнения (их покрывают лаками и т. п.).

Пленки алюминия широко используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Последние обеспечивают связь между отдельными элементами схемы и внешние присоединения. Нанесение пленок на кремниевые пластинки обычно производят методом испарения и конденсации в вакууме. Требуемый рисунок межсоединений создается с помощью фотолитографии. Преимущества алюминия как

контактного материала состоят в том, что этот материал легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и пленочной изоляции из SiO_2, широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при фотолитографии. К тому же алюминий образует хорошие омические контакты с кремнием.

Недостатком алюминия является значительная подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединения.

§ 3.3. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Явление сверхпроводимости. У многих металлов и сплавов при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления. Это явление получило название сверхпроводимости, а температуру $T_{св}$, при которой происходит переход в *сверхпроводящее состояние*, называют *критической температурой* перехода. Впервые сверхпроводимость была обнаружена у ртути ($T_{св} = 4{,}2$ К) голландским физиком Х. Каммерлинг-Оннесом.

Если в кольце из сверхпроводника индуцировать электрический ток (например, с помощью магнитного поля), то он не будет затухать в течение длительного времени. По скорости уменьшения магнитного поля наведенного тока в кольце была произведена оценка удельного сопротивления материалов в сверхпроводящем состоянии. Его значение составило около 10^{-25} Ом·м, что в 10^{17} раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре.

Физическая природа сверхпроводимости. Явление сверхпроводимости можно понять и обосновать только с помощью квантовых представлений. Почти полвека с момента открытия сущность этого явления оставалась неразгаданной из-за того, что методы квантовой механики еще не в полной мере использовались в физике твердого тела. Микроскопическая теория сверхпроводимости, объясняющая все опытные данные, была предложена в 1957 г. американскими учеными Бардиным, Купером и Шриффером (теория БКШ). Значительный вклад в развитие теории сверхпроводимости внесли работы советского академика Н. Н. Боголюбова.

Согласно установившимся представлениям, явление сверхпроводимости возникает в том случае, когда электроны в металле притягиваются друг к другу. Притяжение электронов возможно только в среде, содержащей положительно заряженные ионы, поле которых ослабляет силы кулоновского отталкивания между электронами. Притягиваться могут лишь те электроны, которые принимают участие в электропроводности, т. е. расположенные вблизи уровня Ферми. Если такое притяжение имеет место, то электроны с противоположным направлением импульса и спина связываются в пары, называемые *куперовскими*. В образовании куперовских пар решающую роль играют взаимодействие электронов с тепловыми колебаниями решетки — фононами. В твердом теле электроны могут как поглощать, так и порождать фононы. Мысленно представим себе следующий процесс: один из электронов, взаимодействуя с решеткой, переводит ее в возбужденное сос-

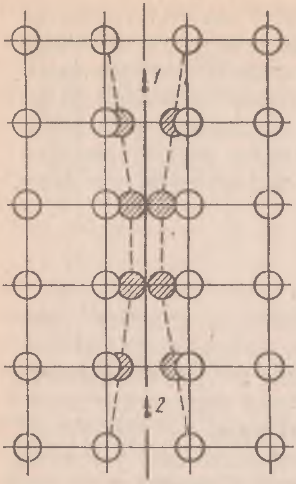


Рис. 3.7. Схема образования электронных пар в сверхпроводящем металле

тояние и изменяет свой импульс; другой электрон, также взаимодействуя с решеткой, переводит ее в нормальное состояние и тоже изменяет свой импульс. В результате состояние решетки не изменяется, а электроны обмениваются квантами тепловой энергии — фононами. *Обменное фононное взаимодействие* и вызывает силы притяжения между электронами, которые превосходят силы кулоновского отталкивания. Обмен фононами при участии решетки происходит непрерывно. В упрощенном виде обменное фононное взаимодействие проиллюстрировано схемой рис. 3.7. Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, поляризует решетку, т. е. электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы. Благодаря такому смещению ионов в окрестности траектории электрона локально возрастает плотность положительного заряда. Второй электрон, движущийся вслед за первым, естественно, может притягиваться областью с избыточным положительным зарядом. В результате косвенным образом, за счет взаимодействия с решеткой между электронами *1* и *2* возникают силы притяжения. Второй электрон становится партнером первого — образуется куперовская пара. Поскольку силы притяжения невелики, спаренные электроны слабо локализованы в пространстве. Эффективный диаметр куперовской пары имеет порядок 10^{-7} м, т. е. охватывает тысячи элементарных ячеек. Эти парные образования перекрывают друг друга, постоянно распадаются и вновь создаются, но в целом все пары образуют электронный конденсат, энергия которого за счет внутреннего взаимодействия меньше, чем у совокупности разобщенных нормальных электронов. Вследствие этого в энергетическом спектре сверхпроводника появляется *энергетическая щель* 2Δ — область запрещенных энергетических состояний (рис. 3.8). Спаренные электроны

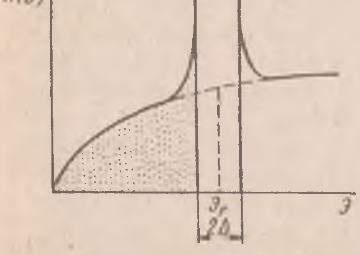


Рис. 3.8. Распределение электронов по энергиям в металле в состоянии сверхпроводимости

располагаются на дне энергетической щели. Грубая оценка показывает, что количество таких электронов составляет около 10^{-4} от общего их числа. Размер энергетической щели зависит от температуры, достигая максимального значения при абсолютном нуле и полностью исчезая при $T = T_{св}$. Теория БКШ дает следующую связь ширины щели с критической температурой перехода:

$$2\Delta_{0\,К} = 3{,}52kT_{св}. \qquad (3.1)$$

Формула (3.1) достаточно хорошо подтверждается экспериментально. Для большинства сверхпроводников энергетическая щель составляет 10^{-4}—10^{-3} эВ.

Как было показано, электрическое сопротивление металла обусловлено рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях. Однако при наличии энергетической щели для перехода электронов из основного состояния в возбужденное требуется достаточная порция тепловой энергии, которую при низких температурах электроны не могут получить от решетки, поскольку энергия тепловых колебаний меньше ширины щели. Именно поэтому спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры. Особенностью куперовских пар является их импульсная упорядоченность, состоящая в том, что все пары имеют одинаковый импульс и не могут изменять свои состояния независимо друг от друга. Электронные волны, описывающие движение пар, имеют одинаковые длину и фазу. Фактически движение всех электронных пар можно рассматривать как распространение одной электронной волны, которая не рассеивается решеткой, «обтекает» дефекты структуры. Такая согласованность в поведении пар обусловлена высокой мобильностью электронного конденсата: непрерывно меняются наборы пар, происходит постоянная смена партнеров.

При абсолютном нуле все электроны, расположенные вблизи уровня Ферми, связаны в пары. С повышением температуры за счет тепловой энергии происходит разрыв некоторой части электронных пар, вследствие чего уменьшается ширина щели. Движение неспаренных электронов, переходящих с основных уровней на возбужденные, затрудняется рассеянием на дефектах решетки. При температуре $T = T_{св}$ происходит полный разрыв всех пар, ширина щели обращается в нуль, сверхпроводимость исчезает.

Переход вещества в сверхпроводящее состояние при его охлаждении происходит в очень узком интервале температур (сотые доли градуса). Неоднородности структуры, создаваемые примесями, искажениями решетки, границами зерен, пластической деформацией и т. п., не приводят к уничтожению сверхпроводимости, а вызывают лишь расширение температурного интервала перехода из одного состояния в другое (рис. 3.9). Электроны, ответственные за создание сверхпроводимости, не обмениваются энергией с решеткой. Поэтому при температуре ниже критической наблюдается существенное уменьшение теплопроводности металлов.

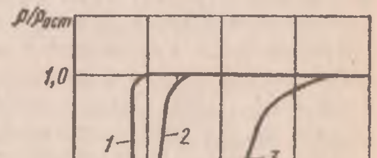


Рис. 3.9. Изменение удельного сопротивления олова вблизи температуры перехода в состоянии сверхпроводимости:

1 — монокристалл; 2 — поликристалл; 3 — поликристалл с примесями

Магнитные свойства сверхпроводников. Важнейшая особенность сверхпроводников состоит в том, что внешнее магнитное поле совершенно не проникает в толщу образца, зату-

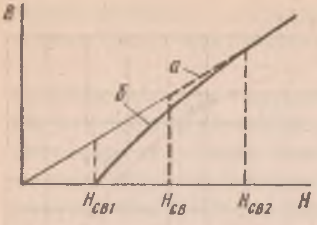


Рис. 3.10. Зависимость изменения магнитной индукции внутри сверхпроводника от напряженности внешнего магнитного поля:

а — сверхпроводник I рода; *б* — сверхпроводник II рода

хая в тончайшем слое. Силовые линии магнитного поля огибают сверхпроводник. Это явление, получившее название эффекта Мейснера, обусловлено тем, что в поверхностном слое сверхпроводника при его внесении в магнитное поле возникает круговой незатухающий ток, который полностью компенсирует внешнее поле в толще образца. Глубина, на которую проникает магнитное поле, обычно составляет 10^{-7}—10^{-8} м. Таким образом, сверхпроводники по магнитным свойствам являются *идеальными диамагнетиками* с магнитной проницаемостью $\mu = 0$. Как всякие диамагнетики, сверхпроводники выталкиваются из магнитного поля. При этом эффект выталкивания выражен столь сильно, что открываются возможности удерживать груз в пространстве с помощью магнитного поля. Аналогичным образом можно заставить висеть постоянный магнит над кольцом из сверхпроводящего материала, в котором циркулируют индуцированные магнитом незатухающие токи (опыт В. К. Аркадьева).

Состояние сверхпроводимости может быть разрушено, если напряженность магнитного поля превысит некоторое критическое значение $H_{св}$. По характеру перехода материала из сверхпроводящего состояния в состояние обычной электропроводности под действием магнитного поля различают сверхпроводники I и II рода. У *сверхпроводников I рода* этот переход происходит скачкообразно, как только напряженность поля достигнет критического значения. Кривая намагничивания таких материалов показана на рис. 3.10. *Сверхпроводники II рода* переходят из одного состояния в другое постепенно; для них различают нижнюю $H_{св1}$ и верхнюю $H_{св2}$ критические напряженности поля. В интервале между ними материал находится в промежуточном гетерогенном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы. Соотношение между их объемами зависит от H. Таким образом, магнитное поле постепенно проникает в сверхпроводник II рода (рис. 3.10). Однако материал сохраняет нулевое сопротивление вплоть до верхней критической напряженности поля.

Критическая напряженность магнитного поля зависит от температуры. При $T = T_{св}$ она обращается в нуль, но монотонно возрастает при стремлении температуры к 0К. Для сверхпроводников I рода температурная зависимость $H_{св}$ в хорошем приближении описывается выражением

$$\boxed{H_{св}(T) = H_{св}(0)\,[1 - (T/T_{св})^2],} \qquad (3.2)$$

где $H_{св}(0)$ — напряженность критического поля при температуре абсолютного нуля.

Иллюстрацией зависимости (3.2) служат кривые на рис. 3.11,*а*. Различия в свойствах сверхпроводников I и II рода подчеркивают

фазовые диаграммы, показанные на рис. 3.11,*б*,*в*. Область промежуточного (смешанного) состояния, существующая у сверхпроводников II рода, расширяется при понижении температуры. Различие между $H_{св1}$ и $H_{св2}$ может быть в сотни раз.

Критическая напряженность магнитного поля для сверхпроводников I рода составляет приблизительно 10^5 А/м, а у сверхпроводников II рода значение верхней критической напряженности может превышать 10^7 А/м.

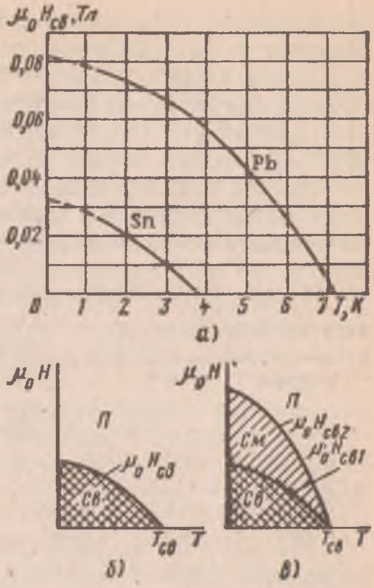


Рис. 3.11. Температурные зависимости критической напряженности поля для свинца и белого олова (*а*); качественные фазовые диаграммы для сверхпроводников I (*б*) и II (*в*) рода:

Св — сверхпроводящее состояние; *См* — смешанное состояние; *П* — проводящее нормальное состояние

Сверхпроводимость может быть разрушена не только внешним магнитным полем, но и током, проходящим по сверхпроводнику, если он превышает некоторое критическое значение $I_{св}$. Для сверхпроводников I рода предельная плотность тока ограничивается достижением на поверхности образца критической напряженности магнитного поля. В случае длинной прямолинейной проволоки круглого сечения радиуса r предельный ток определяется формулой

$$\boxed{I_{св} = 2\pi r H_{св}(T).} \qquad (3.3)$$

Поскольку в сверхпроводящих элементах ток проходит в тонком поверхностном слое, средняя плотность тока, отнесенная ко всему поперечному сечению, уменьшается с увеличением диаметра провода. Для сверхпроводников II рода соотношение (3.3) не выполняется и связь между $I_{св}$ и $H_{св}$ носит более сложный характер.

Сверхпроводящие материалы. Явление сверхпроводимости при криогенных температурах достаточно широко распространено в природе. Сверхпроводимостью обладают 26 металлов. Большинство из них являются сверхпроводниками I рода с критическими температурами перехода ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов для электротехнических целей применить не удается. Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях. Среди них такие полупроводники, как кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др. Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками в нормальных условиях. К ним относятся золото, медь, серебро. Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решеткой. Такое слабое взаимодействие не создает вблизи абсолютного нуля достаточного межэлектрон-

ного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание. Поэтому и не происходит их переход в сверхпроводящее состояние.

Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические соединения и сплавы. Общее количество наименований известных в настоящее время сверхпроводников составляет около 2000. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия (табл. 3.1). Некоторые из них позволяют использовать для достижения сверхпроводящего состояния вместо жидкого гелия более дешевый хладагент — жидкий водород.

Таблица 3.1. Основные свойства сверхпроводящих сплавов

Материал	$T_{св}$, K	$\mu_0 H_{св1}(0)$, Тл	$\mu_0 H_{св2}(0)$, Тл	$J_{доп}(0)$, А/м²	Отличительные особенности
V_3Ga	14,8	0,6	21	$1,6 \cdot 10^9$	Удовлетворительные механические свойства
V_3Si	17,0	0,62	23,4	$2 \cdot 10^9$	То же
Nb_3Sn	18,3	0,54	24,5	$2,4 \cdot 10^9$	Высокая плотность тока, технологичность
Nb_3Ga	20,3	—	34,0	—	Высокая температура перехода, технологичность
Nb_3Ge	21—24,3	—	37,0	10^9	Наиболее высокая температура перехода

Все интерметаллические соединения и сплавы относятся к сверхпроводникам II рода. Однако деление веществ по их сверхпроводящим свойствам на два вида не является абсолютным. Любой сверхпроводник I рода можно превратить в сверхпроводник II рода, если создать в нем достаточную концентрацию дефектов кристаллической решетки. Например, у чистого олова $T_{св} = 3,7$ K, но если вызвать в олове резко неоднородную механическую деформацию, то критическая температура возрастет до 9 K, а критическая напряженность магнитного поля увеличится в 70 раз.

Сверхпроводимость никогда не наблюдается в системах, в которых существует ферро- или антиферромагнетизм. Образованию сверхпроводящего состояния в полупроводниках и диэлектриках препятствует малая концентрация свободных электронов. Однако в материалах с большой диэлектрической проницаемостью силы кулоновского отталкивания между электронами в значительной мере ослаблены. Поэтому некоторые из них также проявляют свойства сверхпроводников при низких температурах. Примером может служить титанат стронция ($SrTiO_3$), относящийся к группе сегнетоэлектриков. Ряд полупроводников удается перевести в сверхпроводящее состояние добавкой большой концентрации легирующих примесей (GeTe, SnTe, CuS и др.).

В настоящее время промышленность выпускает широкий ассортимент сверхпроводящих проволок и лент для самых различных целей. Изготовление таких проводников связано с большими технологически-

ми трудностями. Они обусловлены плохими механическими свойствами многих сверхпроводников, их низкой теплопроводностью и сложной структурой проводов. Особенно большой хрупкостью отличаются интерметаллические соединения с высокими критическими параметрами. Поэтому вместо простых проволок и лент приходится создавать композиции из двух (обычно сверхпроводник с медью) и даже нескольких металлов. Для получения многожильных проводов из хрупких интерметаллидов особенно перспективен бронзовый метод (или метод твердофазной диффузии), освоенный промышленностью. По этому методу прессованием и волочением создается композиция из тонких нитей ниобия в матрице из оловянной бронзы. При нагреве олово из бронзы диффундирует в ниобий, образуя на его поверхности тонкую сверхпроводящую пленку станнида ниобия Nb_3Sn. Такой жгут может изгибаться, но пленки остаются целыми.

Применение сверхпроводников. Сверхпроводящие элементы и устройства находят все более широкое применение в самых различных областях науки и техники. Разработаны крупномасштабные долгосрочные программы промышленного использования сильноточной сверхпроводимости.

Одно из главных применений сверхпроводников связано с получением сверхсильных магнитных полей. Сверхпроводящие соленоиды позволяют получать однородные магнитные поля напряженностью свыше 10^7 А/м в достаточно большой области пространства, в то время как пределом обычных электромагнитов с железными сердечниками являются напряженности порядка 10^6 А/м. К тому же в сверхпроводящих магнитных системах циркулирует незатухающий ток, поэтому не требуется внешний источник питания. Сильные магнитные поля необходимы при проведении научных исследований. Сверхпроводящие соленоиды позволяют в значительной мере уменьшить габариты и потребление энергии в синхрофазотронах и других ускорителях элементарных частиц. Перспективно использование сверхпроводящих магнитных систем для удержания плазмы в реакторах управляемого термоядерного синтеза, в магнитогидродинамических (МГД) преобразователях тепловой энергии в электрическую, в качестве индуктивных накопителей энергии для покрытия пиковых мощностей в масштабах крупных энергосистем. Широкое развитие получают разработки электрических машин со сверхпроводящими обмотками возбуждения. Применение сверхпроводников позволяет исключить из машин сердечники из электротехнической стали, благодаря чему уменьшаются в 5—7 раз их масса и габаритные размеры при сохранении мощности. Экономически обосновано создание сверхпроводящих трансформаторов, рассчитанных на высокий уровень мощности (десятки-сотни мегаватт). Значительное внимание в разных странах уделяется разработке сверхпроводящих линий электропередач на постоянном и переменном токах. Разработаны опытные образцы импульсных сверхпроводящих катушек для питания плазменных пушек и систем накачки твердотельных лазеров. В радиотехнике начинают использовать сверхпроводящие объемные резонаторы, обладающие, благодаря ничтожно малому электрическому сопротивлению, очень высокой добротностью. Принцип механи-

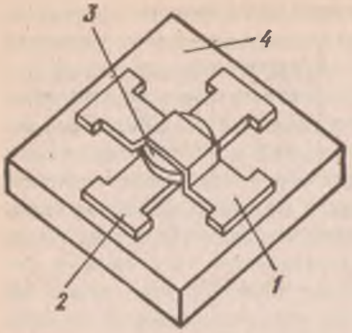


Рис. 3.12. Схема пленочного криотрона:

1 — управляющая пленка из свинца; *2* — вентильная пленка из олова; *3* — изоляционный слой; *4* — подложка

ческого выталкивания сверхпроводников из магнитного поля положен в основу создания сверхскоростного железнодорожного транспорта на «магнитной подушке».

Нарушение сверхпроводимости материала внешним магнитным полем используется в конструкции прибора, который называют криотроном. На рис. 3.12 схематически изображено устройство пленочного криотрона. В условиях $T < T_{св}$ пленка из олова остается сверхпроводящей до тех пор, пока магнитное поле, создаваемое током, пропущенным через свинцовый сверхпроводник, не превысит критического для олова значения. На криотронных элементах можно выполнить ячейки вычислительных машин. Из криотронов можно собрать любую схему памяти или переключения. Два состояния с нулевым и конечным сопротивлениями естественно отождествить с позициями 0 и 1 в двоичной системе счисления. Достоинствами ячеек на пленочных криотронах являются высокое быстродействие, малые потери и чрезвычайная компактность.

Широкие перспективы применения сверхпроводников открывает измерительная техника. Дополняя возможности имеющихся измерительных средств, сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации.

Уже сейчас на основе сверхпроводимости созданы высокочувствительные болометры для регистрации ИК-излучения, магнитометры для измерения слабых магнитных потоков, индикаторы сверхмалых напряжений и токов. Круг этих приборов непрерывно расширяется.

§ 3.4. СПЛАВЫ ВЫСОКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОПАР

Сплавы высокого сопротивления. Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм·м. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α_ρ, а также малая термо-э. д. с. относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000°С. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе — манганин и

Таблица 3.2. **Основные свойства сплавов высокого сопротивления**

Сплав	Удельное сопротивление, мкОм·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, α_ρ 10^6, K^{-1}	Термо-э. д. с. относительно меди, мкВ/К	Предельная рабочая температура, °С
Манганин (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni)	0,42—0,48	5—30	1—2	100—200
Константан (60%Cu, 40% Ni)	0,48—0,52	—(5—25)	40—50	450—500
Хромоникелевые сплавы Х15Н60 (55—61% Ni, 15—18% Cr, 1,5% Mn, остальное — Fe)	1,0—1,2	100—200	—	1000
Х20Н80 (75—78%Ni, 20—23% Cr, 1,5% Mn, остальное — Fe)	1,0—1,1	100—200	—	1100

константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

М а н г а н и н — основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов; состав и свойства его приведены в табл. 3.2. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм. Из манганина изготавливают также ленту толщиной 0,01—1 мм и шириной 10—300 мм.

Для получения малого α_ρ и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке — отжигу при 350—550°С в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре. Зависимости ρ и α_ρ манганина от температуры приведены на рис. 3.13.

К о н с т а н т а н — сплав меди и никеля (табл. 3.2). Содержание никеля в сплаве примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α_ρ для сплавов Cu—Ni (см. рис. 2.9). Константан хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина. Значение α_ρ константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400—450°С.

При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется пленка окисла, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изо-

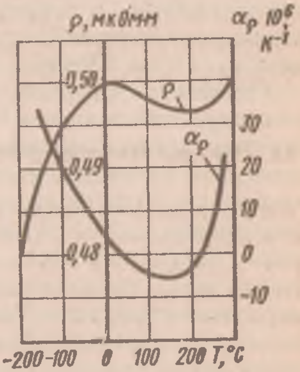


Рис. 3.13. Зависимости удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления манганина от температуры

ляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную пленку окисла, требуется быстрый (не более 3 с) нагрев проволоки до температуры 900°C с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-э. д. с. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-э. д. с., которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах.

Константан с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) (табл. 3.2) используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1 × 1,0 мм и более. Зависимость удельного сопротивления от температуры для хромоникелевого сплава показана на рис. 3.19.

Высокую жаростойкость нихрома (см. табл. 3.2) можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к прогрессирующему окислению на воздухе при высоких температурах.

Скорость окисления металлов в значительной степени зависит от свойств образующегося окисла. Если окисел летуч, то он удаляется с поверхности металла и не может защитить оставшийся металл от дальнейшего окисления. Так, окислы вольфрама и молибдена легко улетучиваются, а потому эти металлы не могут эксплуатироваться в накаленном состоянии при доступе кислорода. Если же окисел металла нелетуч, то он образует слой на поверхности металла.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и окислов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя окислов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины и производит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении электронагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (температура нагрева одна и та же в обоих сравниваемых случаях, а срок службы может отличаться в 20—30 раз).

Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твердую инертную среду типа глины-шамота,

предохраняющую их от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Длительность жизни хромоникелевых сплавов характеризует рис. 3.14.

Окисные пленки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками.

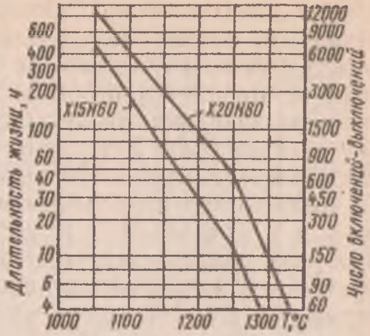


Рис. 3.14. Зависимость длительности жизни проволоки из хромоникелевых сплавов диаметром 0,4 мм от температуры нагрева при прерывистых испытаниях

Тонкие пленки из нихрома Х20Н80, получаемые методом термического испарения и конденсации в вакууме, широко применяются для изготовления тонкопленочных резисторов, в частности, резисторов интегральных микросхем. Химический состав пленок может заметно отличаться от состава исходного испаряемого сплава, что обусловлено значительными различиями в давлениях паров никеля и хрома при температурах испарения. Поэтому состав конденсата зависит от многих технологических факторов: скорости осаждения, температуры и материала подложки, давления остаточных паров в камере и др.

Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением $R_{\square} = 50 \div 300$ Ом и α_R, изменяющимся в пределах от $-3\cdot10^{-4}$ до $+2\cdot10^{-4}$ K^{-1}. Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

Сплавы для термопар. Хотя многие неметаллические материалы (в первую очередь полупроводники) имеют большие потенциальные возможности для успешного применения в термоэлектрической термометрии, технология их изготовления является недостаточно совершенной. Поэтому подавляющее большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют следующие сплавы: 1) копель (56% Cu и 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, остальные — Al, Si и Mn); 3) хромель (90% Ni и 10% Cr); 4) платинородий (90% Pt и 10% Rh).

На рис. 3.15 приведены зависимости термо-э. д. с. от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребительных термопар.

Небольшие изменения состава сплава могут привести к значительным изменениям термо-э. д. с. Однако это не лимитирует точности измерений, если только термопара не используется без предварительной градуировки.

Термопары можно применять для измерения следующих температур: платинородий — платина до 1600°С; медь — константан и медь —

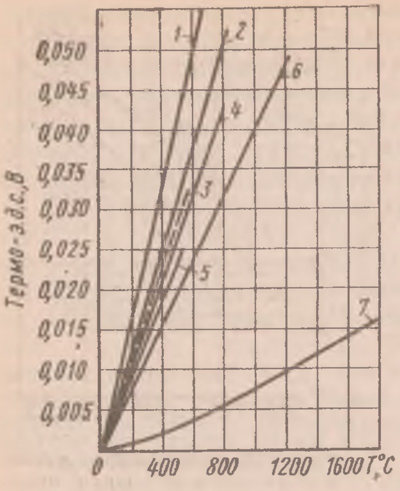


Рис. 3.15. Зависимость термо-э. д. с. от разности температур горячего и холодного спаев для термопар:

1 — хромель—копель; *2* — железо—копель; *3* — медь—копель; *4* — железо—константан; *5* — медь—константан; *6* — хромель—алюмель; *7* — платинородий—платина

копель до 350°С; железо — константан, железо — копель и хромель — копель до 600°С; хромель — алюмель до 900—1000°С.

Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-э. д. с. при данной разности температур имеет термопара хромель — копель. Знак термо-э. д с. у приведенных на рис. 3.15 термопар таков, что в холодном спае ток направлен от первого названного в паре материала ко второму (т. е. от хромеля к копелю, от меди к константану и т. д.), а в горячем спае — в обратном направлении.

Большинство термопар устойчиво работает лишь в окислительной среде. В процессе длительной эксплуатации может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-э. д. с. Причинами нестабильности являются загрязнения примесями из окружающей атмосферы, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-э. д. с. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

§ 3.5. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В настоящем параграфе рассматриваются свойства металлических проводников, сгруппированных в соответствии с классификацией, приведенной на рис. 3.1. Сюда не вошли материалы узкого назначения, свойства которых в большей степени определяются технологией изготовления изделий.

Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления, превышающей 1700°С. Как правило, они химически устойчивы при низких температурах, но становятся активными при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах может быть обеспечена в атмосфере инертных газов или в вакууме.

В плотном виде эти металлы чаще всего получают методами порошковой металлургии — прессовкой и спеканием порошков. В электронной технике получают распространение методы электровакуумной технологии производства чистых тугоплавких металлов: плавка электронным или лазерным лучом, зонная очистка, плазменная обработка и др. Механическая обработка этих материалов трудна и часто требует их подогрева. Основными тугоплавкими металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

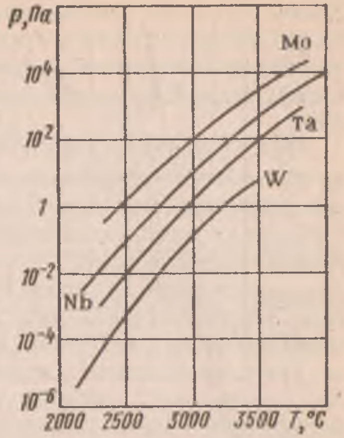


Рис. 3.16. Зависимость давления насыщенных паров некоторых тугоплавких металлов от температуры

Все тугоплавкие металлы, за исключением платины, при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений. Поэтому их можно применять для изготовления лишь тех нагревательных элементов, которые работают в вакууме или защитной среде. Одной из разновидностей таких нагревателей являются испарители, применяемые в установках для вакуумного осаждения тонких пленок. Преимуществом тугоплавких металлов является ничтожно малое давление насыщенного пара, даже при высоких рабочих температурах (рис. 3.16). В выполнении этого условия состоит основное требование к материалу испарителя.

Вольфрам — очень тяжелый, твердый металл серого цвета. Из всех металлов вольфрам обладает наиболее высокой температурой плавления. В природе встречается только в виде соединений. Вследствие высокой температуры плавления получение вольфрама в виде компактного слитка сопряжено со значительными трудностями. Исходным сырьем для получения вольфрама служат его собственные минералы — вольфрамит ($FeWO_4 + MnWO_4$) и шеелит ($CaWO_4$). Конечным продуктом обогащения вольфрамовых руд является чистая трехокись WO_3, из которой восстановлением водородом при нагревании до 900°C получают металлический вольфрам в виде мелкого порошка. Из этого порошка при давлении до 200 МПа отпрессовывают стержни, которые в дальнейшем подвергают сложной термической обработке в атмосфере водорода (во избежание окисления), ковке и волочению в проволоку диаметром до 0,01 мм, прокатке в листы и т. п.

Характерной особенностью вольфрама, отличающей его от других металлов, является высокая внутрикристаллическая прочность при очень слабом сцеплении между отдельными зернами. Поэтому спеченные изделия, обладающие мелкозернистым строением, хрупки и легко ломаются. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру и излом его весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей.

Кроме того, при уменьшении толщины вольфрамовой проволоки сильно возрастает ее предел прочности при растяжении (от 500 — 600 МПа для кованых стержней диаметром 5 мм до 3000—4000 МПа для тонких нитей; последние имеют относительное удлинение при разрыве около 4%).

При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, т. е. укрупнение зерен. Волокнистая структура постепенно исчезает, а отдельные зерна увеличиваются в размерах до площади поперечного сечения проволоки. Такой рекристаллизованный вольфрам вследствие слабого межзеренного сцепления становится очень хрупким. Кроме того, при высоких температурах образовавшиеся крупные кристаллиты получают возможность скользить, «провисать» под действием собственной массы относительно друг друга. Поэтому проволоки и спирали, изготовленные из чистого вольфрама, при высоких температурах оказываются очень непрочными и неформоустойчивыми. Для улучшения свойств чистого вольфрама в него вводят различные присадки. Наиболее эффективной присадкой, замедляющей процесс рекристаллизации, является окись тория Th_2O_3, которая, образуя прослойки между зернами вольфрама, затрудняет диффузию его атомов и вследствие этого препятствует росту кристаллов.

Для достижения большей формоустойчивости вводят добавки окислов кремния, алюминия, кальция. Указанные присадки вызывают кристаллизацию, главным образом в направлении оси проволоки, образуя структуру со взаимно зацепляющимися по большой поверхности, т. е. расположенными «внахлест», удлиненными кристаллами. Такой вольфрам получил название непровисающего. Он используется для изготовления нитей ламп накаливания. В этой области применения вольфрам не имеет конкурентов. Впервые применение вольфрама для изготовления нитей ламп накаливания было предложено русским изобретателем А. Н. Лодыгиным в 1890 г.

Вольфрам является одним из важнейших материалов электровакуумной техники. Из него изготавливают электроды, подогреватели, пружины, крючки в электронных лампах, рентгеновских трубках и т. п.

В электровакуумном производстве применяют вольфрам марок ВА (с кремне-алюминиевой присадкой) и ВТ (с присадкой окиси тория). Добавка окиси тория не только повышает механическую прочность вольфрама, но и улучшает эмиссионные свойства катодов за счет снижения работы выхода электронов.

Вольфрам обладает наименьшим температурным коэффициентом линейного расширения среди всех чистых металлов (см. Приложение). Это его свойство оказывается ценным при изготовлении термически согласованных спаев вольфрама с тугоплавкими стеклами, которые тоже имеют низкий температурный коэффициент линейного расширения.

Молибден — металл, по внешнему виду, а также по технологии обработки близкий к вольфраму. Важнейшей промышленной рудой молибдена является молибденит MoS_2.

Микроструктура спеченного, кованого и тянутого молибдена сходна со структурой аналогично обработанных образцов вольфрама. Однако волокнистая структура тянутого молибдена выражена менее отчетливо.

Нерекристаллизованный молибден по механическим свойствам близок к вольфраму, но в рекристаллизованном состоянии между ними имеется существенное различие, заключающееся в том, что рекристаллизованный вольфрам при комнатной температуре всегда хрупок, в то время как отожженный мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка заготовок из молибдена при получении различных деталей не представляет особых затруднений.

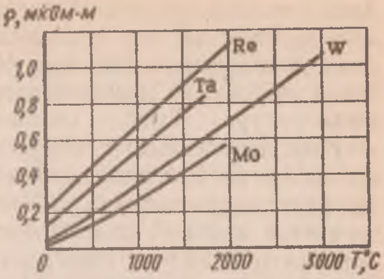


Рис. 3.17. Зависимость удельного сопротивления вольфрама, молибдена, тантала и рения от температуры

Улучшения структуры и повышения механической прочности молибдена добиваются введением специальных присадок, таких, как окись кремния, окись тория и др.

При комнатной температуре молибден — химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при 300°C с образованием низших окислов, а при температуре выше 600°C образуется трехокись MoO_3, которая быстро испаряется при 700°C. Поэтому нагреваемые детали должны работать в вакууме или восстановительной среде.

Среди всех тугоплавких металлов молибден обладает наименьшим удельным сопротивлением (рис. 3.17; Приложение). Высокая прочность молибдена в сочетании с хорошей пластичностью делают его одним из лучших проводниковых материалов для изготовления деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов с напряженным тепловым режимом. Весьма важным является применение молибдена для изготовления вакуумплотных термически согласованных вводов в баллоны из тугоплавкого стекла. Молибден используется также в качестве нагревательных элементов электрических печей. Такие элементы в защитной атмосфере могут устойчиво работать при температурах 1700°C, при которых еще слабо выражены процессы рекристаллизации в молибдене.

В электровакуумной технике наиболее распространены марки молибдена МЧ (молибден чистый) и МК (молибден с присадкой окиси кремния). Последний обладает повышенной механической прочностью при высоких температурах.

Тантал — металл, получаемый из мало распространенной руды — танталита $Fe(TaO_3)_2$ методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Основное отличие его заключается лишь в том, что про-

цесс спекания прессованных штабиков осуществляют в вакуумных печах. Это вызвано тем, что тантал склонен к поглощению газов, в результате чего он становится хрупким. Механические операции ковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена производят при комнатной температуре. Тантал изготавливают в виде проволоки, прутков, листов, лент и фольги толщиной до 10 мкм. В производстве используют материал Т (тантал повышенной чистоты), ТЧ (тантал высокой чистоты) и сплавы тантала с ниобием, маркируемые ТН. Тантал характеризуется высокой пластичностью даже при комнатной температуре. Предел прочности его при растяжении может изменяться в зависимости от механической и термической обработок от 350 до 1250 МПа.

При нагревании на воздухе и при анодном окислении на поверхности тантала образуется плотная пленка окисла Ta_2O_5, которая не разлагается вплоть до температуры порядка 1500°С. В противоположность вольфраму и молибдену тантал не становится хрупким при нагревании в вакууме до весьма высоких температур.

Способность предварительно обезгаженного тантала поглощать газы в диапазоне температур 600—1200°С в сочетании с тугоплавкостью, хорошей пластичностью и формоустойчивостью ставят этот металл в ряд важнейших материалов электровакуумной техники. Однако ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется преимущественно для ответственных изделий, работающих в напряженном тепловом режиме, или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жесткие требования. В частности, из тантала изготавливают аноды и сетки генераторных ламп, катоды прямого и косвенного накала и различные вспомогательные детали электровакуумных приборов. Тантал широко используется в вакуумной технологии в качестве испарителей при осаждении тонких пленок различных веществ.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкопленочные конденсаторы, получаемые анодированием. Тантал являет собой пример металла, образующего однородные пленки окисла в водных растворах почти любого электролита. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости пятиокиси Ta_2O_5($\varepsilon = 25$), такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

Составной частью «танталовой технологии» является производство тонкопленочных резисторов из этого материала. Вследствие высокой тугоплавкости тантала для получения тонких пленок предпочтительными являются методы катодного или ионно-плазменного распыления в чистом аргоне, а не термическое испарение в вакууме. У металлических пленок тантала наблюдается существенное изменение удельного сопротивления под электрической нагрузкой в атмосферных условиях, что объясняют растворением в них азота и кислорода. По мере легирования тантала азотом стабильность пленок улучшается. Наилучшей временной стабильностью обладают пленки нитрида Ta_2N, которые наиболее широко применяют для изготовления резисторов. На рис. 3.18 показана зависимость электрических свойств резистивных пленок от парциального давления азота в процессе осаждения тантала.

Важное свойство азотсодержащих танталовых пленок состоит в том, что их можно анодировать, как и чистый тантал.

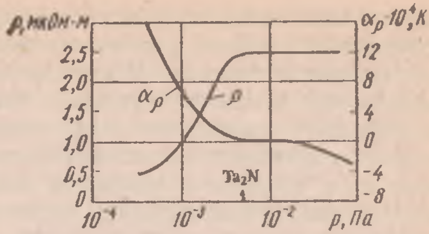


Рис. 3.18. Зависимость удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления танталовых пленок от парциального давления азота в процессе их осаждения

Ниобий — металл, по свойствам близкий к танталу и находящийся, как правило, в тех же рудах, что и тантал. Получают его также методами порошковой металлургии. Металл, содержащий 99,4% Nb, высокопластичен и выпускается в виде прутков, листов, ленты, фольги и проволоки.

Ниобий обладает высокой газопоглощающей способностью в интервале температур 400—900°С. Поэтому в электровакуумных приборах конструктивные детали из ниобия одновременно выполняют функции нераспыляемого геттера. Среди тугоплавких металлов ниобий имеет наименьшую работу выхода электронов. Поэтому его применяют в качестве накаливаемых катодов в мощных генераторных лампах.

Среди всех элементарных веществ ниобий характеризуется самой высокой критической температурой перехода в состояние сверхпроводимости (9,2 К). Однако критические напряженности магнитного поля у ниобия недостаточны для его широкого применения.

Хром — весьма распространенный в земной коре элемент, обладающий высокой стойкостью к окислению (см. рис. 3.2), а потому используемый для защитных покрытий изделий, в том числе эксплуатируемых при повышенных температурах. Хромирование производят электролитически или с помощью насыщения хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии из внешней среды.

Из тонких пленок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих соединений в интегральных микросхемах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Электрические свойства хромовых пленок очень чувствительны к условиям нанесения из-за поглощения остаточных газов в процессе осаждения. Однако хром обладает хорошей адгезией к стеклянным, ситалловым и керамическим подложкам. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. Дополнительным преимуществом хрома является легкость сублимации при получении пленок. Обычно для этих целей используют вольфрамовый или молибденовый испаритель. Термообработка пленок хрома в вакууме вызывает понижение сопротивления вследствие эффектов отжига, отсутствующих у более тугоплавких пленок, таких, например, как тантал.

Хром входит в состав большого количества сплавов для нагревательных приборов, термопар, конструкционных нержавеющих, жаропрочных сталей и магнитных материалов.

Рений — один из редких очень тяжелых металлов, с температурой плавления, близкой к температуре плавления вольфрама. Полу-

чают рений методами порошковой металлургии. Он отличается редким сочетанием свойств, удовлетворяющих большинству требований электровакуумной техники. В атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп и электровакуумных приборов взамен вольфрама. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок. Рений и его сплавы вместе с вольфрамом позволяют создавать термопары для измерений температур до 2500—2800°С в вакууме, водороде или инертной среде.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, вольфрама, молибдена. Тонкие пленки рения, получаемые путем испарения электронным лучом в высоком вакууме, используются для создания прецизионных резисторов в интегральных схемах.

Сплавы тугоплавких металлов. Помимо чистых тугоплавких металлов в электровакуумной технике для арматуры приборов применяют сплавы вольфрама с молибденом, молибдена с рением, вольфрама с рением, а также танталовольфрамовые сплавы. Изменением содержания компонентов удается получать необходимые механические свойства и пластичность при требуемых электрических и термических свойствах изделия. Например, при сплавлении молибдена и вольфрама, образующих непрерывный ряд твердых растворов, несколько снижается тугоплавкость при сохранении твердости и увеличении удельного сопротивления. Сплав вольфрама с небольшими добавками рения характеризуется значительно более высокой температурой рекристаллизации по сравнению с чистым вольфрамом.

Благородные металлы

К благородным металлам относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты:

золото — 99,998%; серебро — 99,999%;
платина — 99,9998%; палладий — 99,94%.

Золото — блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью. Предел прочности при растяжении золотой проволоки составляет 150 МПа, относительное удлинение при разрыве порядка 40%.

В электронной технике золото используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов СВЧ, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах,

а также в качестве межсоединений и контактных площадок в пленочных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам пленки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия ненадежны.

Серебро — белый, блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре; от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением (см. Приложение).

Предел прочности при растяжении для серебряной проволоки составляет около 200 МПа, относительное удлинение при разрыве — порядка 50%.

Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики, в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида Ag_2S в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере. Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями. Широкое применение серебра сдерживается его большим природным дефицитом.

Платина — белый металл, практически не соединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра платина не образует сернистых пленок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Она практически не растворяет водород, пропуская его через себя в нагретом состоянии. После отжига в водороде платина сохраняет свои свойства. Однако при прокаливании в углеродсодержащей среде платина науглероживается и становится хрупкой.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до 1600°С (в паре со сплавом платинородий, см. рис. 3.15). Особо тонкие нити из платины диаметром около 0,001 мм

для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки платина — серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле ее в 4—5 раз. Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород. Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах (150—300°С) и избыточном давлении 0,015—0,1 МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур 350—500°С. Твердый палладий поглощает более чем 850-кратный объем водорода по отношению к собственному объему. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении — порядка 200 МПа, относительное удлинение при разрыве — до 40%.

Металлы со средним значением температуры плавления

Из металлов со средним значением температуры плавления рассмотрим наиболее часто применяемые в электронной технике — железо, никель и кобальт. При любом применении их в аппаратуре и приборах следует иметь в виду, что они ферромагнитны. Кроме того, они обладают повышенным температурным коэффициентом удельного сопротивления (в 1,5 раза превышающим α_ρ меди и большинства других электротехнических металлов). Очень важное практическое значение имеют сплавы рассматриваемых металлов.

Железо (сталь) как наиболее дешевый и доступный металл, обладающий к тому же высокой механической прочностью, представляет интерес и в качестве проводникового материала. Но даже чистое железо имеет значительно более высокое по сравнению с медью и алюминием удельное сопротивление (около 0,1 мкОм·м). Характерной особенностью железа и других ферромагнитных металлов и сплавов является нелинейная зависимость удельного сопротивления от температуры (рис. 3.19 и 3.22). Эта особенность обусловлена изменением спонтанной намагниченности по мере приближения к температуре Кюри (T_K), выше которой ферромагнитные свойства отсутствуют. При очень низких температурах все спиновые магнитные моменты атомов

в ферромагнитных металлах ориентированы параллельно. Благодаря такому упорядоченному, периодическому расположению они не вызывают рассеяния электронов, движущихся под действием электрического поля. При повышении температуры спиновая упорядоченность нарушается, что вызывает дополнительное рассеяние электронов проводимости. Согласно правилу Маттиссена, различные механизмы рассеяния дают аддитивный вклад в полное сопротивление:

$$\boxed{\rho = \rho_т + \rho_{ост} + \rho_м,}$$

где $\rho_т$ и $\rho_{ост}$ — сопротивления, обусловленные рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях, соответственно; $\rho_м$ — магнитный вклад в электросопротивление, обусловленный беспорядком в системе спинов.

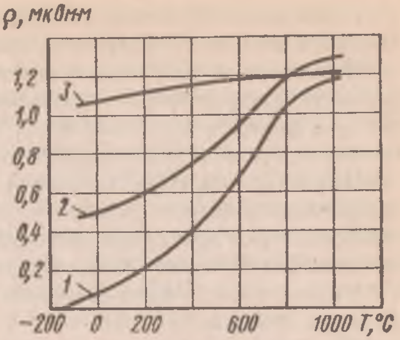


Рис. 3.19. Зависимость удельного сопротивления от температуры:

1 — чистого железа; *2* — электротехнической стали с содержанием 4% кремния; *3* — ферронихрома Fe—Ni—Cr

Отдельные составляющие удельного сопротивления ферромагнитного металла схематично показаны на рис. 3.20. Выше температуры T_K магнитная составляющая $\rho_м$ остается постоянной, благодаря чему зависимость сопротивления от температуры принимает линейный характер.

Удельное сопротивление железа, как и других металлов, зависит от содержания примесей. Как следует из рис. 3.21, наиболее сильное влияние на электрические свойства железа оказывает примесь кремния. Это обстоятельство используется при выплавке электротехнической стали, обладающей, благодаря повышенному удельному сопротивлению, меньшими потерями на вихревые токи по сравнению с чистым железом.

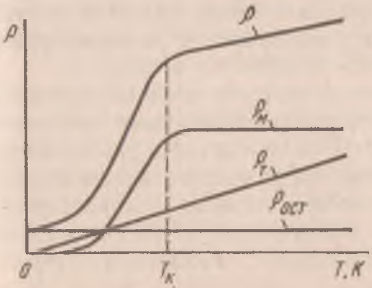


Рис. 3.20. Температурная зависимость удельного сопротивления ферромагнитного металла

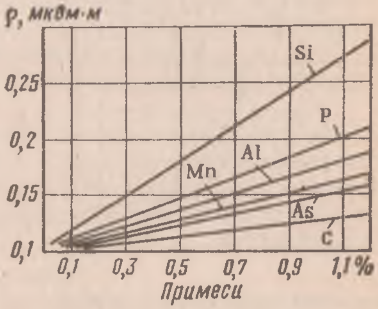


Рис. 3.21. Зависимость удельного сопротивления стали от содержания различных примесей

Из-за высокой магнитной проницаемости в железе и сталях заметно сказывается скин-эффект, даже в полях промышленной частоты.

Железо используют для изготовления корпусов электровакуумных и полупроводниковых приборов, работающих при температуре до 500°С. При этом газовыделение из железа мало и не нарушает нормальную эксплуатацию приборов.

Никель — серебристо-белый металл с плотностью, равной плотности меди, широко применяют в электровакуумной технике в качестве материала для арматуры электронных ламп, некоторых типов катодов, так как достаточно легко получить его в чистом виде (99,99% Ni) и ввести в него специальные легирующие присадки кремния, марганца и др. Никель извлекают из его сернистых или кислородных соединений металлургическим путем и подвергают электролитическому рафинированию. Очень чистый порошкообразный никель можно получить путем термического разложения карбонила никеля при температуре порядка 220°С.

К положительным свойствам никеля следует отнести достаточную механическую прочность его после отжига при большом относительном удлинении ($\sigma_p = 400 \div 600$ МПа, $\Delta l/l = 35 \div 50\%$). Он даже в холодном состоянии легко поддается всем видам механической обработки: ковке, прессовке, прокатке, штамповке, волочению и т. п. Из никеля можно изготовить различные по размерам и сложные по конфигурации изделия с жестко выдержанными допусками. Из всех примесей наиболее вредной оказывается сера, которая резко снижает механическую прочность материала.

Ценным свойством никеля является химическая устойчивость, особенно к растворам щелочей, которые не действуют на него даже в нагретом состоянии.

На рис. 3.22 показано температурное изменение удельного сопротивления никеля. Отчетливо заметен излом графика зависимости в окрестности точки Кюри ($T_K = 357$°С).

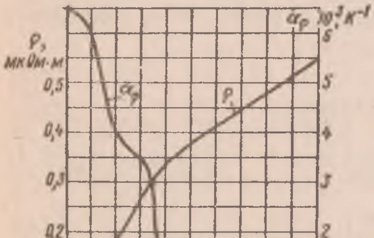


Рис. 3.22. Зависимость удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления от температуры для никеля

Помимо применения в электровакуумной технике никель используют в качестве компонента ряда магнитных и проводниковых сплавов, а также для защитных и декоративных покрытий изделий из железа.

Очень близкими механическими и электрическими свойствами обладает кобальт. Его используют в качестве составной части многих магнитных и жаростойких сплавов, а также сплавов с маленькими температурными коэффициентами линейного расширения.

Сплавы для электровакуумных приборов. На основе металлов со средним значением температуры плав-

ления созданы сплавы, которые широко применяют в электровакуумном производстве, так как они обладают определенными значениями температурного коэффициента линейного расширения, позволяющими получать сопряженные металлические конструкции и спаи со стеклом. Среди таких сплавов наибольшее распространение получил ковар, содержащий 29% Ni, 17% Co и 54% Fe. Он имеет температурный коэффициент линейного расширения $(4{,}4 \div 5{,}7)10^{-6}$ K^{-1} и предназначен для впаивания в стекла вместо вольфрама и молибдена. Тонкая, плотная и прочная пленка окислов, образующаяся при нагревании на поверхности ковара, хорошо растворяется в стекле и обеспечивает надежный спай.

Припои

Припои представляют собой специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайку осуществляют или с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного припоя и твердого металла происходят различные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припои принято делить на две группы — *мягкие* и *твердые*. К мягким относятся припои с температурой плавления до 300°С, к твердым — выше 300°С. Кроме того, припои существенно различаются по механической прочности. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении 16—100 МПа, твердые — 100—500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спая, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя.

В различных областях радиоэлектроники применяют мягкие и твердые припои.

Мягкими припоями являются оловянно-свинцовые сплавы (ПОС) с содержанием олова от 10 (ПОС-10) до 90% (ПОС-90), остальное свинец. Проводимость этих припоев составляет 9—15% проводимости чистой меди, а $\alpha_l = (26 \div 27) \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Большое количество оловянно-свинцовых припоев содержит небольшой процент сурьмы (например, от ПОС-61-05 до ПОС-8-3, остальное свинец).

Наиболее распространенными твердыми припоями являются медно-цинковые (ПМЦ) и серебряные (ПСр) с различными добавками.

Вспомогательные материалы для получения надежной пайки называют *флюсами*. Они должны: 1) растворять и удалять окислы и загряз-

нения с поверхности спаиваемых металлов; 2) защищать в процессе пайки поверхность, а также расплавленный припой от окисления; 3) уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя; 4) улучшать растекаемость припоя и смачиваемость им соединяемых поверхностей.

По воздействию на металл, подвергающийся пайке, флюсы подразделяют на несколько групп.

Активные, или кислотные, флюсы приготовляют на основе активных веществ — соляной кислоты, хлористых и фтористых металлов и т. д. Эти флюсы интенсивно растворяют окисные пленки на поверхности металла, благодаря чему обеспечивается хорошая адгезия, а следовательно, высокая механическая прочность соединения. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию соединения и основного металла. Применяют эти флюсы только в том случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление их остатков.

При монтажной пайке электрорадиоприборов применение активных флюсов категорически запрещено.

Бескислотными флюсами называют канифоль и флюсы, приготовляемые на ее основе с добавлением неактивных веществ (спирта, глицерина).

Активированные флюсы приготавливают на основе канифоли с добавкой активизаторов — небольших количеств солянокислого или фосфорнокислого анилина, салициловой кислоты, солянокислого диэтиламина и т. п. Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окислов после обезжиривания.

Антикоррозийные флюсы получают на основе фосфорной кислоты с добавлением различных органических соединений и растворителей, а также на основе органических кислот. Остатки флюсов не вызывают коррозии.

§ 3.6. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Наряду с металлами и металлическими сплавами в качестве резистивных, контактных и токопроводящих элементов достаточно широко используются различные композиционные материалы, некоторые окислы и проводящие модификации углерода. Как правило, эти материалы имеют узкоспециализированное назначение.

Углеродистые материалы. Среди твердых неметаллических проводников наиболее широкое применение в электротехнике получил графит — одна из аллотропных форм чистого углерода. Наряду с малым удельным сопротивлением ценными свойствами графита являются значительная теплопроводность, стойкость ко многим химически агрессивным средам, высокая нагревостойкость, легкость механической обработки. Для производства электроугольных изделий используют природный графит, антрацит и пиролитический углерод.

Природный графит представляет собой крупнокристаллический материал с очень высокой температурой плавления (порядка

3900°С). При свободном доступе кислорода и высокой температуре он окисляется, образуя газообразные окислы CO и CO_2.

Пиролитический углерод получают путем термического разложения паров углеводородов в вакууме или в среде инертного газа (пиролиз). В качестве веществ, подвергаемых пиролизу, обычно выбирают соединения метанового ряда. Для получения плотной структуры требуется температура пиролиза не менее 900°С. Пленки пиролитического углерода широко применяются для получения линейных резисторов поверхностного типа.

Мелкодисперсной разновидностью углерода является сажа. Ее получают как продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ. Будучи введенными в связующее вещество, сажи проявляют склонность к структурообразованиям.

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродистого сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку.

Графит широко используется в технологии полупроводниковых материалов для изготовления разного рода нагревателей и экранов, лодочек, тиглей, кассет и т. п. В вакууме или защитных газовых средах изделия из графита могут эксплуатироваться при температурах до 2500°С.

Особую модификацию графита представляет стеклоуглерод, получаемый полимеризацией органических полимерных смол типа бакелита (см. § 7.4), проводимой в атмосфере нейтральных газов в течение длительного времени. Изготавливаемые изделия имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Стеклоуглерод отличается от обычного графита повышенной химической стойкостью.

Композиционные проводящие материалы. Композиционные материалы представляют собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрической связкой. Путем изменения состава и характера распределения компонентов можно в достаточно широких пределах управлять электрическими свойствами таких материалов. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при длительной нагрузке. В ряде случаев заметно выражена нелинейность электрических свойств.

В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы и карбиды. Функции связующего вещества могут выполнять как органические, так и неорганические диэлектрики.

Среди многообразия комбинированных проводящих материалов наибольшего внимания заслуживают контактолы и керметы.

Контактолы, используемые в качестве токопроводящих клеев, красок, покрытий и эмалей, представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего вещества в них используют различные синтетические смолы (эпоксидные, фенол-формальдегидные, кремнийорганические и др.) (см. § 7.4), а токопроводящим наполнителем являются мелкодисперсные порошки

металлов (серебра, никеля, палладия). Необходимая вязкость контактолов перед их нанесением на поверхность обеспечивается введением растворителей (ацетон, спирт и т. п.).

Большую роль в формировании контактов между частицами металлов в композиции играют внутренние напряжения, возникающие при отверждении в результате усадки из-за улетучивания растворителя и полимеризации связующего вещества. Внутренние напряжения приводят к появлению контактного давления между частицами наполнителя, что обусловливает резкое уменьшение контактных сопротивлений.

Контактолы используют для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования помещений и приборов от помех, для токопроводящих коммуникаций на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности.

Керметами называют металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим. Они предназначены для изготовления тонкопленочных резисторов. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Наибольшее распространение получила микрокомпозиция Cr — SiO, тонкие пленки которой изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств. При термообработке за счет взаимодействия компонентов происходит вытеснение окисной прослойки между зернами с образованием фазы Cr_3Si. В результате сопротивление изоляционных прослоек между зернами заменяется сопротивлением контактирования.

В толстопленочных микросхемах используют резисторы, получаемые на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок до размера зерен 3—5 мкм, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания.

Проводящие материалы на основе окислов. Подавляющее большинство чистых окислов металлов в нормальных условиях является хорошими диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость окислов резко повышается. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоев. Наибольший практический интерес в этом плане представляет двуокись олова. В радиоэлектронике она используется преимущественно в виде тонких пленок. Такие пленки получают различными способами: термическим вакуумным испарением и конденсацией с последующим отжигом на воздухе, окислением пленок металлического олова, осажденного на диэлектрическую подложку, реактивным катодным или ионно-плазменным распылением и др. Окисные пленки SnO_2 отличаются очень сильным сцеплением с

керамической или стеклянной подложкой. Прочность сцепления достигает 20 МПа, что намного больше, чем у металлических пленок. Удельное сопротивление пленок зависит от степени нарушения стехиометрического состава и может составлять 10^{-5} Ом·м. Нагрев пленок из SnO_2 выше 240°C приводит к необратимому изменению сопротивления в результате более полного окисления. Вместе с тем пленки устойчивы ко многим химическим средам — разрушаются только плавиковой кислотой и кипящей щелочью. Тонкие слои двуокиси олова обладают ценным оптическим свойством — высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра (рис. 3.23). Собственное поглощение пленок SnO_2 толщиной до 2 мкм в видимой части спектра не превышает 3%.

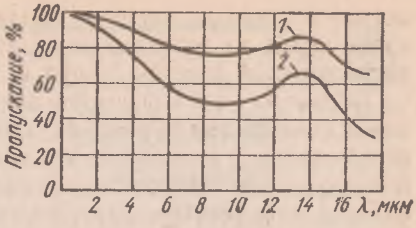


Рис. 3.23. Спектральные характеристики оптического пропускания тонких слоев двуокиси олова с различной проводимостью:
1 — $h = 0{,}35$ мкм, $\gamma = 1{,}5 \cdot 10^3$ См·м$^{-1}$;
2 — $h = 0{,}35$ мкм, $\gamma = 1{,}2 \cdot 10^4$ См·м$^{-1}$

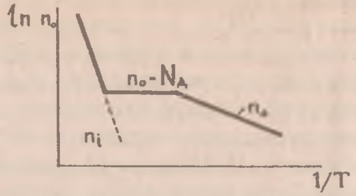
Сочетание высокой оптической прозрачности и повышенной электрической проводимости пленок двуокиси олова обусловливает применение их в качестве проводящих покрытий на внутренних стенках стеклянных баллонов электровакуумных приборов, электродов электролюминесцентных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, передающих телевизионных трубок, преобразователей и усилителей изображения и др.

Кроме двуокиси олова, высокой электрической проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра обладают пленки окиси индия In_2O_3. Они имеют аналогичное применение.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как можно классифицировать проводниковые материалы?
2. Какие свойства меди обусловливают ее широкое применение в электронной технике? Что такое «водородная болезнь» меди?
3. Какими преимуществами и недостатками по сравнению с медью обладает алюминий как проводниковый материал?
4. Какие металлы и в каких условиях могут переходить в состояние сверхпроводимости? Что является причиной образования куперовских пар?
5. Как влияет магнитное поле на критическую температуру перехода в состояние сверхпроводимости? Чем различаются сверхпроводники первого и второго рода?
6. Какие металлические сплавы высокого сопротивления нашли применение в электронной технике и для каких целей?
7. Каким образом обеспечивается прочность и формоустойчивость вольфрамовых нитей и спиралей при высоких температурах эксплуатации?
8. Чем обусловлено широкое применение тантала в конденсаторостроении?
9. Почему ферромагнитные металлы обладают нелинейной зависимостью удельного сопротивления от температуры?
10. Что понимают под мягкими и твердыми припоями?
11. Назовите неметаллические проводниковые материалы и приведите примеры их применения в электронной технике.

4 Физические процессы в полупроводниках и их свойства



$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right)$$

$$p_0 = N_B \exp\left(-\frac{Э_F - Э_B}{kT}\right)$$

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c N_B \exp\left(-\frac{\Delta Э}{kT}\right)$$

Электропроводность полупроводников обусловлена движением электронов и дырок. При введении примесей в полупроводник изменяется положение уровня Ферми и концентрация носителей заряда обоих знаков. В зависимости от валентности примесные атомы проявляют свойства доноров (отдают электроны) или акцепторов (принимают электроны). Равновесные концентрации электронов и дырок связаны между собой соотношением «действующих масс». При достаточно высоких температурах в полупроводнике доминирует собственная электропроводность, когда $n_i = p_i$.

К полупроводникам относится большое количество веществ с электронной электропроводностью, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних воздействий (изменение температуры и освещения, приложение электрического и магнитного полей, внешнего давления и т. д.). В отличие от металлов полупроводники имеют в широком интервале температур отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления. Факт уменьшения удельного сопротивления при нагревании твердых тел впервые был установлен Фарадеем еще в 1833 г. при исследовании свойств сернистого серебра. Поэтому Фарадея можно считать первооткрывателем класса полупроводниковых материалов.

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, даже в малых количествах присутствующих в кристалле. При введении примеси изменяется не только значение проводимости, но и характер ее температурной зависимости. В этом также состоит качественное отличие полупроводников от металлов, в которых примеси, независимо от их природы, всегда снижают проводимость, не оказывая существенного влияния на характер температурной зависимости.

Высокая «чувствительность» полупроводников к примесям, требование высокой степени чистоты и структурного совершенства кристаллов явились одной из главных причин того, что длительное время

(более 100 лет) потенциальные возможности полупроводников не использовались. Лишь значительный прогресс в технологии получения сверхчистых веществ и выращивания монокристаллов позволил устранить принципиальные барьеры на пути целенаправленного изучения специфических свойств полупроводников и их широкого практического применения. Особенно бурное развитие переживает полупроводниковая электроника в последние три десятилетия. Изобретение транзистора в 1948 г. ознаменовало новую эру в электронике, способствовало развитию фундаментальных исследований в области физики полупроводников и полупроводниковых приборов. Массовое применение полупроводников вызвало коренное преобразование в радиотехнике, кибернетике, автоматике, телемеханике. Совершенствование полупроводниковой технологии позволило решить задачу микроминиатюризации и интеграции электронной аппаратуры.

В настоящее время теория полупроводников достигла такого уровня, при котором можно сознательно управлять свойствами материалов и приборов на их основе, заранее предсказывать их поведение в конкретных условиях эксплуатации.

§ 4.1. СОБСТВЕННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ. ОСНОВНЫЕ И НЕОСНОВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА

Как и в металлах, электрический ток в полупроводниках связан с дрейфом носителей заряда. Но, если в металлах наличие свободных электронов обусловлено самой природой металлической связи, то появление носителей заряда в полупроводниках определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются химическая чистота материала и температура. В зависимости от степени чистоты полупроводники подразделяют на собственные и примесные.

Собственный — это такой полупроводник, в котором можно пренебречь влиянием примесей при данной температуре. Согласно зонной теории твердого тела (§ 1.4) для полупроводников характерно наличие не очень широкой запрещенной зоны на энергетической диаграмме. В собственном полупроводнике при температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна. Из-за блокирующего действия запрещенной зоны собственный полупроводник при 0 К не обладает электропроводностью, т. е. ведет себя подобно идеальному диэлектрику.

При температурах, отличных от абсолютного нуля, имеется конечная вероятность того, что некоторые из электронов за счет тепловых флуктуаций (неравномерного распределения тепловой энергии между частицами) преодолеют потенциальный барьер и окажутся в зоне проводимости. В собственном полупроводнике каждый переход электрона в зону проводимости сопровождается образованием дырки в валентной зоне. Благодаря дыркам электроны валентной зоны также принимают участие в процессе электропроводности за счет эстафетных переходов под действием электрического поля на более высокие освободившиеся энергетические уровни. Совокупное поведение электронов валент-

ной зоны можно представить как движение дырок, обладающих положительным зарядом и некоторой эффективной массой.

Чем выше температура и меньше ширина запрещенной зоны, тем выше скорость тепловой генерации носителей заряда (электронов и дырок). Одновременно с генерацией в полупроводнике непрерывно идет и обратный процесс — рекомбинация носителей заряда, т. е. возвращение электронов в валентную зону с исчезновением пары носителей заряда. В результате протекания двух конкурирующих процессов в полупроводнике при любой температуре устанавливается некоторая равновесная концентрация электронов n_0 и дырок p_0. Специфика собственного полупроводника состоит в том, что в нем равновесная концентрация электронов n_i равна равновесной концентрации дырок p_i:

$$\boxed{n_i = p_i; \quad n_i + p_i = 2n_i.} \tag{4.1}$$

Индекс i происходит от англ. *intrinsic* — собственный.

Как отмечалось, распределение электронов по энергиям в твердом теле в общем случае подчиняется статистике Ферми — Дирака. При этом вероятность нахождения электрона на уровне с энергией $Э$ определяется функцией (2.7). Любой энергетический уровень может либо быть занят электроном, либо оставаться свободным (занят дыркой). Сумма вероятностей этих двух событий должна быть равна единице:

$$F_n(Э) + F_p(Э) = 1.$$

Тогда вероятность заполнения энергетического уровня дыркой

$$F_p(Э) = \frac{\exp\left(\frac{Э - Э_F}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{Э - Э_F}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Э_F - Э}{kT}\right)}, \tag{4.2}$$

где $Э_F$ — уровень Ферми.

Из (4.2) следует, что функция вероятности для дырок совершенно аналогична функции вероятности для электронов [см. (2.7)]. Различие состоит лишь в том, что для дырок энергия возрастает при движении вниз от уровня Ферми, т. е. чем «глубже» находится дырка, тем больше ее энергия.

Обычно в полупроводниках электроны и дырки имеют энергию, значительно отличающуюся от энергии Ферми. Разность $Э - Э_F$, как правило, более чем в три раза превышает значение kT. Поэтому в знаменателях формул (2.7) и (4.2) единицей можно пренебречь:

$$F_n(Э) \approx \exp\left(-\frac{Э - Э_F}{kT}\right); \quad F_p(Э) \approx \exp\left(-\frac{Э_F - Э}{kT}\right).$$

Сделанное допущение означает переход от квантового распределения Ферми — Дирака к классической статистике Максвелла—Больцмана. В отличие от металлов электронный газ у большинства полупроводников является *невырожденным*. Вероятность заполнения энергетичес-

ких уровней электронами и дырками в собственном полупроводнике показана на рис. 4.1.

Для определения концентрации электронов в полупроводнике надо проинтегрировать по энергии произведение функции распределения плотности энергетических уровней в зоне проводимости [см. (1.3)] и вероятности заполнения этих уровней электронами. Интегрирование нужно проводить от нижнего ($Э_с$) до самого верхнего уровня зоны проводимости. Если же учесть ничтожно малую вероятность заполнения уровней, удаленных от нижнего края («дна») зоны проводимости, то можно верхний предел интегрирования считать равным бесконечности, т. е.

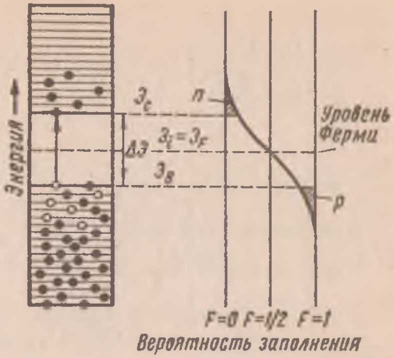


Рис. 4.1. Энергетическая диаграмма и функция вероятности заполнения энергетических уровней для собственного полупроводника

$$n_0 = \int\limits_{Э_с}^{\infty} N(Э)\, F_n(Э)\, dЭ = N_с \exp\left(-\frac{Э_с - Э_F}{kT}\right), \qquad (4.3)$$

где $N_с$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, энергия которых приведена ко дну зоны проводимости.

Аналогичным образом для равновесной концентрации дырок в любом невырожденном полупроводнике получим

$$p_0 = N_в \exp\left(\frac{Э_в - Э_F}{kT}\right), \qquad (4.4)$$

где $N_в$ — эффективная плотность состояний в валентной зоне, энергия которых приведена к потолку валентной зоны ($Э_в$).

С учетом (4.1) для собственного полупроводника имеем

$$N_с \exp\left(-\frac{Э_с - Э_F}{kT}\right) = N_в \exp\left(-\frac{Э_в - Э_F}{kT}\right).$$

Отсюда путем логарифмирования легко найти положение уровня Ферми:

$$Э_F = \frac{Э_с + Э_в}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_в}{N_с}. \qquad (4.5)$$

Учитывая близость значений $N_в$ и $N_с$, приходим к выводу о том, что в собственном полупроводнике уровень Ферми расположен приблизительно посередине запрещенной зоны (см. рис. 4.1):

$$Э_F \approx (Э_с + Э_в)/2 = Э_i.$$

После подстановки (4.5) в (4.3) нетрудно получить выражение для собственной концентрации носителей заряда:

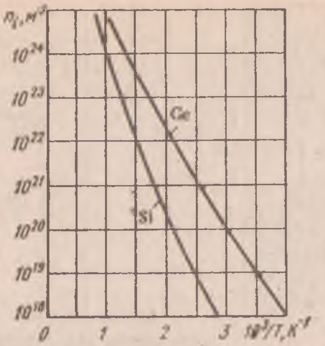


Рис. 4.2. Температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии

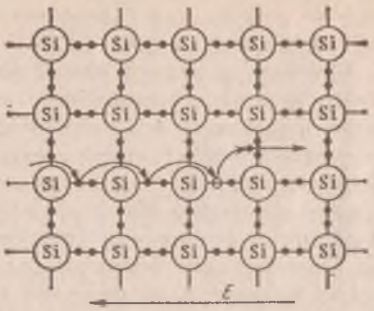


Рис. 4.3. Схематическое представление собственной электропроводности полупроводника

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_в} \exp\left(-\frac{\Delta Э}{2kT}\right), \tag{4.6}$$

где $\Delta Э = Э_с - Э_в$ — ширина запрещенной зоны.

Для графического изображения температурной зависимости n_i выражение (4.6) удобно представить в виде

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_c N_в} - \frac{\Delta Э}{2k} \frac{1}{T}.$$

Произведение $N_c N_в$ является слабой функцией от температуры; поэтому зависимость логарифма концентрации носителей заряда от обратной температуры близка к линейной, причем наклон прямой характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника.

Для примера на рис. 4.2 показано температурное изменение собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии.

Механизм собственной электропроводности ковалентных полупроводников поясняет рис. 4.3, на котором в виде плоской модели изображена кристаллическая решетка кремния. Кремний и германий, являясь элементами IV группы системы Менделеева, кристаллизуются в структуре алмаза. В этой структуре каждый атом находится в тетраэдрическом окружении четырех ближайших соседей, с которыми взаимодействует силами ковалентных связей. Четыре валентных электрона любого атома идут на образование четырех ковалентных связей. Все химические связи оказываются замкнутыми и полностью насыщенными. Состояниям связанных электронов соответствуют энергетические уровни в валентной зоне. Фактически плоская сетка на рис. 4.3 является проекцией кристаллической решетки на плоскость (100).

Валентные электроны, осуществляющие химические связи, не могут оторваться от своих атомов без значительных затрат энергии. Энергетические затраты на разрыв связи и освобождение электрона количественно выражают шириной запрещенной зоны. Атомы, потерявшие электроны, превращаются в положительно заряженные ионы,

а незаполненная валентная связь содержит энергетическую вакансию для электронов, т. е. проявляет себя как дырка. Положительно заряженный ион может заимствовать электрон от любого соседнего атома, что приведет к перемещению дырки по кристаллу. Образовавшиеся электроны и дырки проводимости беспорядочно блуждают по решетке до тех пор, пока не рекомбинируют при встрече.

Под действием внешнего электрического поля движение носителей заряда приобретает направленный характер. При этом перемещение дырки к отрицательному полюсу источника можно представить как эстафетный переход валентных электронов от одного атома к другому в направлении против поля.

Рассмотренный случай собственной электропроводности представляет теоретический интерес, поскольку позволяет оценить потенциальные возможности материала. Работа большинства полупроводниковых приборов нарушается при появлении собственной электропроводности.

Примесный — это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Как правило, примеси создают дополнительные уровни в запрещенной зоне полупроводника. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют друг с другом. Вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, т. е. не расщепляются в зону, как это имеет место для уровней основных атомов кристаллической решетки.

Если примесные атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то их называют *примесями замещения*, если в междуузлиях — *примесями внедрения*.

Роль примесей могут играть и всевозможные дефекты структуры. К числу таких дефектов относятся, в первую очередь, вакансии и междуузельные атомы.

Доноры и акцепторы. При малой концентрации примесей вероятность непосредственного перехода электронов от одного примесного атома к другому ничтожно мала. Однако примеси могут либо поставлять электроны в зону проводимости полупроводника, либо принимать их с уровней его валентной зоны. На рис. 4.4 показаны эти два случая, имеющие наибольшее практическое значение.

1. Примесные уровни, заполненные электронами при отсутствии внешних энергетических воздействий, расположены в запрещенной зоне вблизи нижнего края зоны проводимости. При внешнем возбуждении электроны с примесных уровней могут легко переходить в свободную зону и участ-

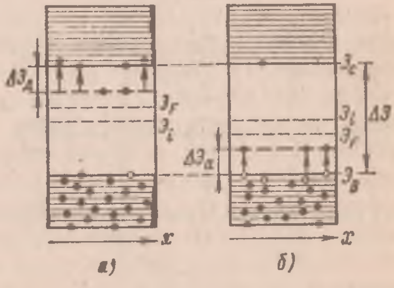


Рис. 4.4. Энергетические диаграммы полупроводников электронного (n) и дырочного (p) типов при $T > 0$:
$\Delta Э_д$ — энергия ионизации доноров; $\Delta Э_а$ — энергия ионизации акцепторов; x — пространственная координата

вовать в процессе электропроводности. Энергия, необходимая для таких переходов, значительно меньше энергии ионизации собственных атомов полупроводника, т. е. ширины запрещенной зоны. Примеси, поставляющие электроны в зону проводимости полупроводника, называют *донорами*. При относительно невысоких температурах переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости не играют существенной роли. В таких материалах концентрация электронов превышает концентрацию дырок, вследствие чего они получили название полупроводников *n*-типа. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону для перевода его с донорного уровня в зону проводимости, называют энергией ионизации донора (рис. 4.4,*а*).

2. В противоположном случае примесь может внести незаполненные уровни, располагающиеся в запрещенной зоне вблизи от верхнего края («потолка») валентной зоны. Благодаря тепловому возбуждению электроны из валентной зоны полупроводника забрасываются на эти свободные примесные уровни. Ввиду разобщенности атомов примеси, электроны, заброшенные на примесные уровни, не участвуют в электрическом токе. Полупроводник с такой примесью имеет концентрацию дырок бо́льшую, чем концентрация электронов, перешедших из валентной зоны в зону проводимости, и его называют полупроводником *р*-типа, а примеси, захватывающие электроны из валентной зоны полуполупроводника, — *акцепторами*.

Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют энергией ионизации акцептора (рис. 4.4,*б*).

Рассмотрим, как влияет валентность примесных атомов замещения на характер их поведения в ковалентных полупроводниках типа кремния и германия. Предположим, что в кристаллической решетке кремния часть основных атомов замещена атомами мышьяка (элемента V группы), у которого на внешней оболочке расположено пять валентных электронов. Встраиваясь в узел решетки, атом мышьяка отдает четыре электрона на образование связей с ближайшими соседями, а пятый электрон оказывается лишним, т. е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за большой диэлектрической проницаемости среды (полупроводника) кулоновское притяжение этого лишнего электрона ядром в значительной мере ослаблено. Поэтому радиус электронной орбиты оказывается большим, охватывает несколько межатомных расстояний (рис. 4.5). Достаточно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от примесного атома. Для этого не-

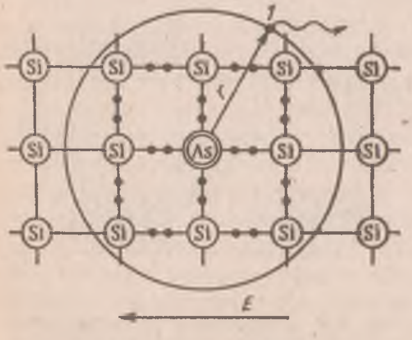


Рис. 4.5. Схематическое изображение донорной примеси в ковалентном полупроводнике (*1* — избыточный электрон примесного атома)

обходимо затратить энергию, равную $\Delta Э_д$. Атом примеси, потерявший электрон, превращается в положительно заряженную частицу, неподвижно закрепленную в данном месте решетки.

Таким образом, примеси замещения, валентность которых превышает валентность основных атомов решетки, проявляют свойства доноров. Кроме мышьяка типичными донорами в кремнии и германии являются фосфор и сурьма.

Поскольку избыточный электрон примесного атома движется по круговой орбите в кулоновском поле однократно заряженного положительного иона, донор можно рассматривать как водородоподобный атом, помещенный в среду с диэлектрической проницаемостью ε. Поэтому для оценки энергии ионизации доноров можно использовать формулу, аналогичную (1.2):

$$\boxed{\Delta Э_д = \frac{e^4 m_n^*}{8\varepsilon_0^2 \varepsilon^2 h^2}}, \tag{4.7}$$

где m_n^* — эффективная масса электрона.

Из сравнения (4.7) с (1.2) легко прийти к следующему результату:

$$\boxed{\Delta Э_д = Э_0 \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)}$$

где $Э_0$ — энергия ионизации атома водорода ($Э_0 = 13{,}52$ эВ).

Для германия $\varepsilon = 16$, для кремния $\varepsilon = 12$, поэтому энергия ионизации примеси в них соответственно в 256 и 144 раз меньше энергии ионизации атома водорода. Поскольку m_n^*/m_0 несколько меньше единицы, то можно заключить, что энергия ионизации доноров в германии составляет менее 0,05 эВ, а в кремнии — менее 0,10 эВ.

Теперь предположим, что в кристаллическую решетку кремния введены примеси какого-нибудь трехвалентного элемента, например алюминия. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами решетки у примесного атома не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь оказывается ненасыщенной. Потребность в установлении четырех химических связей приводит к тому, что атом алюминия может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния. В результате примесный атом превращается в отрицательно заряженный ион. Для совершения такого акта надо затратить энергию, равную энергии ионизации акцепторов. Захваченный электрон локализуется на примесном атоме и не принимает участия в создании электрического тока. В свою очередь, атом кремния, потерявший электрон, становится положительно заряженным ионом, вблизи которого имеется свободное энергетическое состояние — дырка. За счет эстафетного перехода электронов от одного атома к другому дырка может перемещаться по кристаллу (рис. 4.6).

Таким образом, примеси замещения, имеющие валентность меньше валентности основных атомов решетки, в ковалентных полупроводниках являются акцепторами. Помимо алюминия акцепторные свойства в кремнии и германии проявляют бор, галлий, индий. Энергия ионизации акцепторов численно близка к энергии ионизации доноров.

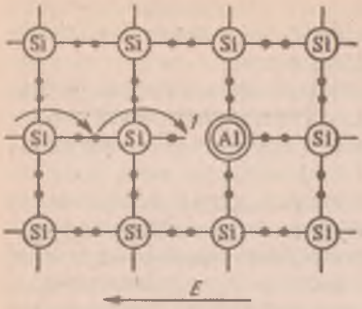


Рис. 4.6. Схематическое изображение акцепторной примеси в ковалентном полупроводнике (*1* — незавершенная связь)

Основные и неосновные носители заряда. Носители заряда, концентрация которых в данном полупроводнике больше, называют *основными*, а носители, концентрация которых меньше,— *неосновными*. Так, в полупроводнике *n*-типа электроны являются основными носителями, а дырки — неосновными; в полупроводнике *p*-типа дырки — основными носителями, а электроны — неосновными.

При изменении концентрации примесей в полупроводнике изменяется положение уровня Ферми и концентрация носителей заряда обоих знаков, т. е. электронов и дырок. Однако произведение концентраций электронов и дырок в невырожденном полупроводнике при заданной температуре в условиях термодинамического равновесия есть величина постоянная, не зависящая от содержания примесей. Действительно, из (4.3) и (4.4) имеем:

$$n_0 p_0 = N_c \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right) N_в \exp\left(\frac{Э_в - Э_F}{kT}\right) = N_c N_в \exp\left(-\frac{\Delta Э}{kT}\right) = n_i^2,$$

где n_i — собственная концентрация носителей заряда при данной температуре.

Если, например, в полупроводнике *n*-типа увеличить концентрацию доноров, то возрастет число электронов, переходящих в единицу времени с примесных уровней в зону проводимости. Соответственно возрастет скорость рекомбинации носителей заряда и уменьшится равновесная концентрация дырок.

Выражение

$$\boxed{n_0 p_0 = n_i^2} \qquad (4.8)$$

часто называют *соотношением «действующих масс»* для носителей заряда. С его помощью всегда можно найти концентрацию неосновных носителей заряда, если известна концентрация основных.

§ 4.2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Элементы статистики электронов. В широком диапазоне температур и для различного содержания примесей имеют место температурные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике *n*-типа, изображенные на рис. 4.7.

Рассмотрим характер кривой, соответствующей относительно малой концентрации доноров $N_{д1}$. В области низких температур увеличение концентрации электронов при нагревании полупроводника обусловлено возрастанием степени ионизации доноров (участок кривой между

точками *1* и *4*). Каждый ионизованный донор можно рассматривать как центр, захвативший дырку. Учитывая, что общее число энергетических состояний на донорных уровнях в расчете на единицу объема равно $N_{д1}$, для концентрации ионизованных доноров $p_д$ запишем

$$p_д = N_{д1} \exp\left(\frac{Э_{д1} - Э_F}{kT}\right),$$

где $Э_{д1}$ — положение донорного уровня на энергетической шкале.

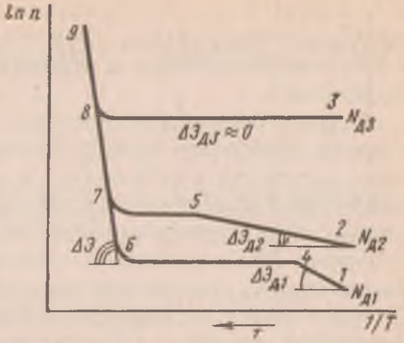


Рис. 4.7. Типичные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике от температуры при различных концентрациях донорной примеси: $N_{д1} < N_{д2} < N_{д3}$

При низкой температуре концентрация ионизованных доноров равна концентрации электронов:

$$p_д = n_0 = N_c \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right). \qquad (4.9)$$

Отсюда следует, что

$$p_д n_0 = n_0^2 = N_c N_{д1} \exp\left(\frac{Э_{д1} - Э_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Э_c - Э_F}{kT}\right),$$

и соответственно

$$\boxed{n_0 = \sqrt{N_c N_{д1}} \exp\left(-\frac{\Delta Э_{д1}}{2kT}\right),} \qquad (4.10)$$

где $\Delta Э_{д1} = Э_c - Э_{д1}$.

Из выражения (4.10) следует, что наклон прямой на участке *1—4* рис. 4.7 характеризует *энергию ионизации примесей*. В процессе дальнейшего нагревания при некоторой температуре, соответствующей точке 4, все электроны с примесных уровней оказываются переброшенными в зону проводимости. При этом вероятность ионизации собственных атомов полупроводника еще ничтожно мала. Поэтому в достаточно широком температурном диапазоне (участок *4—6*) концентрация носителей заряда остается постоянной и практически равной концентрации доноров. Этот участок температурной зависимости принято называть *областью истощения примесей*.

При относительно высоких температурах (участок кривой за точкой *6*) доминирующую роль начинают играть перебросы электронов через запрещенную зону, т. е. происходит переход в *область собственной электропроводности*, где концентрация электронов равна концентрации дырок, а крутизна кривой определяется запрещенной зоной полупроводника.

Для большинства примесных полупроводников температура T_i перехода к собственной электропроводности существенно превышает

комнатную. Так, для германия n-типа с концентрацией доноров $N_д \approx \approx 10^{22}$ м$^{-3}$ температура T_i приблизительно равна 450 К. Значение T_i зависит от концентрации примеси и ширины запрещенной зоны полупроводника.

С увеличением концентрации примеси участки кривых, соответствующие примесной электропроводности, смещаются вверх. Причину этого смещения легко понять с помощью формулы (4.10). Кроме того, надо принять во внимание, что с увеличением концентрации примесных атомов уменьшается расстояние между ними. Это приводит к более сильному взаимодействию электронных оболочек примесных атомов и расщеплению дискретных энергетических уровней в примесные зоны. Соответственно уменьшается энергия ионизации примесей. Вследствие указанной причины $\Delta Э_{д1} > \Delta Э_{д2} > \Delta Э_{д3}$. Чем больше концентрация примесей, тем выше температура их истощения.

При достаточно большой концентрации доноров ($N_{д3}$) их энергия ионизации обращается в ноль, так как образовавшаяся примесная зона перекрывается зоной проводимости. Такой полупроводник является *вырожденным*. Температурная зависимость концентрации носителей заряда в этом случае характеризуется ломаной линией с двумя прямолинейными отрезками *3—8* и *8—9*. Концентрация электронов в вырожденном полупроводнике n-типа постоянна во всем диапазоне примесной электропроводности. Вырожденный полупроводник способен проводить электрический ток даже при очень низких температурах. Перечисленные свойства роднят вырожденные полупроводники с металлами. Поэтому их иногда называют полуметаллами.

Положение уровня Ферми. Уровень Ферми является одним из основных параметров, характеризующих электронный газ в полупроводниках. Положение уровня Ферми в невырожденном полупроводнике при низких температурах можно найти путем логарифмирования уравнения (4.9):

$$\ln p_д = \ln N_д + \frac{Э_д - Э_F}{kT} = \ln n_0 = \ln N_c - \frac{Э_c - Э_F}{kT},$$

отсюда следует, что

$$Э_F = \frac{Э_c + Э_д}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_д}{N_c}.$$

Как видно, при очень низких температурах уровень Ферми в полупроводнике n-типа лежит посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем. С повышением температуры вероятность заполнения донорных состояний уменьшается, и уровень Ферми перемещается вниз. При высоких температурах полупроводник по свойствам близок к собственному, а уровень Ферми устремляется к середине запрещенной зоны (рис. 4.8, *а*).

Все рассмотренные закономерности аналогичным образом проявляются и в полупроводниках p-типа. Температурная зависимость уровня Ферми для дырочного полупроводника показана на рис. 4.8, *б*.

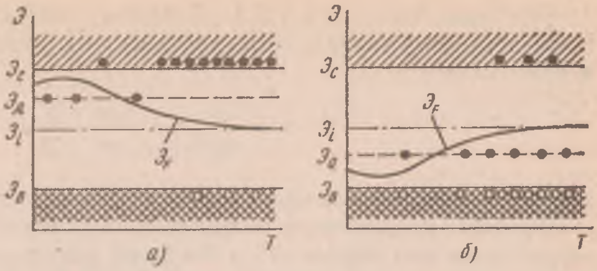


Рис. 4.8. Температурное изменение положения уровня Ферми в примесном полупроводнике:
а — n-типа; б — p-типа

§ 4.3. МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Определение подвижности. Как отмечалось, под действием внешнего электрического поля носители заряда приобретают некоторую скорость направленного движения (скорость дрейфа) и создают электрический ток. Отношение средней установившейся скорости направленного движения к напряженности электрического поля называют подвижностью носителей заряда:

$$\boxed{\mu = \overline{v}/E.}$$

В полупроводниках следует различать подвижность электронов μ_n и подвижность дырок μ_p. С учетом двух типов носителей заряда выражение (2.2) для плотности тока принимает вид:

$$J = en_0\mu_n E + ep_0\mu_p E, \tag{4.11}$$

где n_0 и p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в полупроводнике.

С помощью закона Ома из (4.11) легко получить формулу для удельной проводимости полупроводника:

$$\boxed{\gamma = en_0\mu_n + ep_0\mu_p.} \tag{4.12}$$

В примесных полупроводниках, как правило, одним из слагаемых в выражении (4.12) можно пренебречь. Например, при достаточно большой концентрации доноров в полупроводнике вклад дырок в электропроводность ничтожно мал. В большинстве случаев подвижность дырок меньше подвижности электронов.

Факторы, определяющие подвижность. Согласно экспериментальным данным у некоторых полупроводников и даже диэлектриков — веществ со значительно меньшей удельной проводимостью, чем у металлов, подвижность носителей заряда может быть на несколько порядков больше, т. е. электроны в плохо проводящих кристаллах могут двигаться более свободно, чем в металлах.

Как было показано в § 2.2, дрейфовая скорость, а значит и подвижность носителей заряда, тесно связаны с их длиной свободного пробега в кристалле:

$$\mu = \frac{e}{m^*}\tau_0 = \frac{e}{m^*}\,\frac{\bar{l}}{\bar{u}}, \qquad (4.13)$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда; $\bar{u}$ — тепловая скорость.

Большая подвижность может быть обусловлена малой эффективной массой носителя заряда m^* и большим значением времени свободного пробега или точнее времени релаксации τ_0. В полупроводниках эффективная масса носителей заряда может быть как больше, так и меньше массы свободного электрона.

Время релаксации, характеризующее уменьшение тока после снятия поля, определяется процессами рассеяния движущихся в полупроводниках электронов. Чем больше частота столкновений и чем они интенсивнее, тем меньше время релаксации, а следовательно, и подвижность.

При комнатной температуре средняя скорость теплового движения свободных электронов $\bar{u}$ в невырожденном полупроводнике и в диэлектрике (если они в нем имеются) около 10^5 м/с. Согласно выражению (2.12) эквивалентная длина волны электрона составит около 70 Å, тогда как в металлах она составляла порядка 5 Å.

Таким образом, вследствие большей длины волны электрона в полупроводнике и диэлектрике по сравнению с металлом неоднородности порядка атомных размеров мало влияют на рассеяние электронов. У некоторых чистых полупроводников подвижности очень велики и даже превышают 10 м²/(В·с).

Причинами рассеяния носителей заряда в полупроводниках, поразному влияющими на температурную зависимость подвижности, являются: 1) тепловые колебания атомов или ионов кристаллической решетки; 2) примеси в ионизированном или в нейтральном состоянии; 3) дефекты решетки (пустые узлы, искажения, вызванные атомами внедрения, дислокации, трещины, границы кристаллов и т. д.).

Взаимным рассеянием электронов из-за малой концентрации электронного газа в теории полупроводников пренебрегают.

Подвижность носителей в полупроводниках с атомной решеткой. В полупроводниках с атомной решеткой рассеяние носителей заряда происходит на тепловых колебаниях решетки и на ионизированных примесях. Эти два механизма рассеяния приводят к появлению двух участков температурной зависимости подвижности. Обозначим через $\mu_т$ подвижность, ограниченную рассеянием носителей заряда только на тепловых колебаниях узлов решетки. При таком механизме рассеяния длина свободного пробега $\bar{l}$ одинакова для носителей заряда с различными скоростями и обратно пропорциональна абсолютной температуре полупроводника. Это следует из того, что рассеяние носителей заряда должно быть прямо пропорционально поперечному сечению того объема, в котором колеблется атом, а оно пропорционально квадрату амплитуды колебания атома, определяющему энергию решетки,

которая растет, как известно, с ростом температуры по линейному закону [см. (2.14)]. В отличие от металлов, электронный газ в полупроводнике является невырожденным, поэтому в соответствии с классической статистикой для тепловой скорости носителей заряда имеем

$$\bar{u} = \sqrt{3kT/m^*} .$$

Из (4.13) следует, что $\mu_т \sim \dfrac{\bar{l}}{\bar{u}} \sim \dfrac{1/T}{\sqrt{T}} = T^{-3/2}$, т. е. подвижность уменьшается с ростом температуры.

Рассеяние на тепловых колебаниях решетки играет доминирующую роль при повышенных температурах. В области низких температур основное значение имеет рассеяние на ионизированных примесных атомах. Этот механизм рассеяния часто называют резерфордовским, поскольку по своему существу он идентичен известному из физики рассеянию α-частиц на ядрах химических элементов, которое впервые изучил Э. Резерфорд. Обозначим подвижность носителей заряда, ограниченную рассеянием только на ионизированных примесях, символом $\mu_и$.

Из-за малой энергии ионизации бóльшая часть примесных атомов находится в ионизированном состоянии даже при достаточно низкой температуре. Каждый ионизированный атом создает вокруг себя кулоновское поле, ослабленное по сравнению с вакуумом в ε раз. Движущиеся носители заряда, попадая в область действия этого поля, испытывают кулоновское притяжение или отталкивание, вследствие чего искривляют свою первоначальную траекторию. Чем больше суммарная скорость движения носителя заряда, тем меньше времени он пребывает вблизи заряженного атома, тем ниже эффективность рассеяния. Длина свободного пробега носителей растет с увеличением скорости их движения по закону $\bar{l}_и \sim \bar{u}^4$.

Существенное влияние на рассеяние оказывает и концентрация заряженных примесей. Чем больше количество ионов, тем меньше расстояние между ними и тем ближе должны проходить электрон или дырка относительно заряженного центра. Поэтому длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации примесей. С учетом изложенных соображений для подвижности носителей заряда получаем

$$\mu_и \sim \bar{l}_и/\bar{u} \sim \bar{u}^4 / (N_и \bar{u}) \sim T^{3/2}/N_и,$$

где $N_и$ — концентрация ионизированных примесей.

Таким образом, в случае преобладания рассеяния носителей заряда на ионизированных примесях подвижность возрастает с ростом температуры.

Если в рассеянии носителей заряда участвуют оба механизма, то результирующая подвижность по аналогии с (2.18) может быть найдена с помощью соотношения $1/\mu = 1/\mu_т + 1/\mu_и$.

Ее температурная зависимость выражается кривой с отчетливо выраженным максимумом, как показано на рис. 4.9 для различных концентраций примесных атомов. С увеличением концентрации примесей

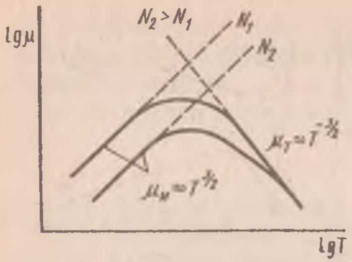


Рис. 4.9. Температурная зависимость подвижности носителей заряда для невырожденного полупроводника при различных концентрациях примеси

максимум подвижности уменьшается и смещается в сторону более высоких температур.

При очень низких температурах, когда примеси слабо ионизированы, рассеяние носителей заряда происходит на нейтральных атомах примеси. При наличии только этого механизма рассеяния подвижность не зависит от температуры, а определяется только концентрацией примеси.

Подвижность носителей заряда может сильно отличаться от образца к образцу в зависимости от его состава и совершенства кристаллической структуры. Приводимые в справочниках значения подвижности носителей заряда для конкретных полупроводников обычно относятся к наиболее чистым и совершенным монокристаллам.

Подвижность носителей в ионных кристаллах. Взаимодействие носителей заряда с колеблющимися ионами в ионных кристаллах гораздо сильнее, чем их взаимодействие с нейтральными атомами в материалах с атомной решеткой. Поэтому рассеяние носителей заряда в результате тепловых колебаний ионов гораздо интенсивнее, и подвижность у этой группы полупроводников в большинстве случаев более низкая.

Качественная характеристика температурной зависимости подвижности в ионных кристаллах такая же, как и в атомных кристаллах.

§ 4.4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Рассмотрев влияние температуры на концентрацию и подвижность носителей заряда, можно представить и общий ход изменения удельной проводимости при изменении температуры. В полупроводниках с атомной решеткой (а также в ионных при повышенных температурах) подвижность меняется при изменении температуры сравнительно слабо (по степенному закону), а концентрация очень сильно (по экспоненциальному закону). Поэтому температурная зависимость удельной проводимости похожа на температурную зависимость концентрации (рис. 4.10).

В диапазоне температур, соответствующих истощению примесей, когда концентрация основных носителей заряда остается практически неизменной, температурные изменения удельной проводимости обусловлены температурной зависимостью подвижности. Снижение удельной проводимости в области низких температур связано, с одной стороны, с уменьшением концентрации носителей заряда, поставляемых примесными атомами (донорами или акцепторами), а с другой — уменьшением подвижности за счет усиливающегося рассеяния на ионизированных примесях. Резкое возрастание удельной проводимости при повышенных температурах соответствует области собственной электро-

проводности, которая характеризуется равенством концентраций электронов и дырок. Для этой области $\gamma_i = en_i(\mu_n + \mu_p)$.

По наклону прямой на участке собственной электропроводности можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника.

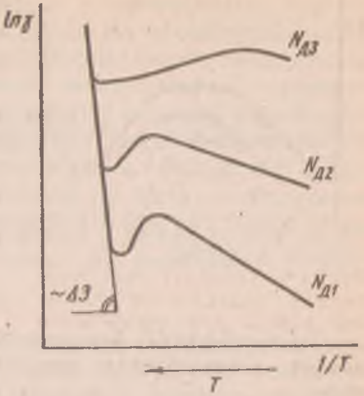


Рис. 4.10. Температурные зависимости удельной проводимости полупроводника при различной концентрации примесей: $N_{д1}<N_{д2}<N_{д3}$

На рис. 4.10 приведены кривые для различных значений концентрации примесей, вплоть до вырождения полупроводника. Чем больше концентрация доноров, тем больше электронов поставляется в зону проводимости при данной температуре, тем выше значение удельной проводимости. С изменением содержания примесей смещается и температура перехода к собственной электропроводности. Повышая степень чистоты материала, можно добиться наступления собственной электропроводности даже при комнатной температуре.

У вырожденного полупроводника ($N_{д3}$) концентрация носителей заряда не зависит от температуры, а температурная зависимость удельной проводимости в области примесной электропроводности качественно подобна температурному изменению удельной проводимости металлов.

У реальных полупроводников температурное изменение проводимости может значительно отклоняться от рассмотренных зависимостей вследствие ряда причин. Одна из них связана с тем, что на практике в материалах имеется не один, а несколько видов примесных дефектов, у которых энергии ионизации могут быть различными. Другая причина появления некоторых аномалий в температурной зависимости проводимости может быть обусловлена различием подвижностей электронов и дырок.

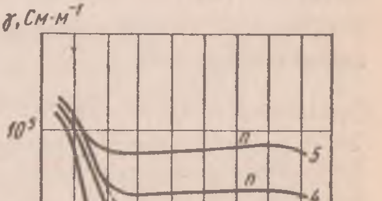


Рис. 4.11. Температурные зависимости удельной проводимости для антимонида индия с электропроводностью различных типов:
1 — собственный InSb; 2 — $N_а = 2{,}2\cdot10^{22}$ м$^{-3}$; 3 — $N_а = 2\cdot10^{23}$ м$^{-3}$; 4 — $N_д = 1{,}3\cdot10^{20}$ м$^{-3}$; 5 — $N_д = 10^{23}$ м$^{-3}$

Если это различие велико, то значение собственной проводимости не отвечает минимуму проводимости полупроводникового материала при данной температуре. Меньшей проводимостью может обладать при-

месный полупроводник в области смешанной электропроводности. Так, в образцах p-типа при достаточно низких температурах вкладом электронной составляющей проводимости в формуле (4.12) можно пренебречь. С повышением температуры концентрация дырок остается неизменной (участок истощения), а их подвижность несколько падает, что приводит к снижению дырочной проводимости. По мере приближения к собственной электропроводности резко возрастает концентрация электронов и, если их подвижность существенно превышает подвижность дырок, то при некоторой температуре T_1 (рис. 4.11) будет выполняться условие

$$\mu_n n_0 = \mu_p p_0.$$

Температура T_1 соответствует минимуму проводимости, поскольку с ростом температуры электронная составляющая тока растет, а дырочная — падает. Минимальное значение проводимости

$$\gamma_{\min} = en_0\mu_n + ep_0\mu_p = 2ep_0\mu_p.$$

С учетом (4.8) находим

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_{\min}} = \frac{en_i(\mu_n + \mu_p)}{2ep_0\mu_p} = \frac{\sqrt{p_0 p_0 \mu_p/\mu_n}\,(\mu_n + \mu_p)}{2p_0\mu_p} = \frac{\mu_n + \mu_p}{2\sqrt{\mu_n\mu_p}}.$$

В антимониде индия $\mu_n/\mu_p \approx 100$. Этому отношению подвижностей соответствует отношение $\gamma_i/\gamma_{\min} = 5$ (рис. 4.11). При комнатной температуре минимальной проводимости отвечает концентрация дырок $p_0 = 2 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$. Таким образом, проводимость InSb p-типа при определенном уровне легирования может быть существенно меньше проводимости собственного полупроводника.

В кремнии и германии отношение подвижностей электронов и дырок намногс меньше, чем в антимониде индия. Поэтому различие между γ_i и $\gamma_{\min}$ составляет единицы процентов.

§ 4.5. НЕРАВНОВЕСНЫЕ НОСИТЕЛИ ЗАРЯДА И МЕХАНИЗМЫ РЕКОМБИНАЦИИ

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, в полупроводнике за счет теплового возбуждения происходит генерация свободных электронов и дырок. Если бы этот процесс был единственным, то концентрация носителей заряда непрерывно возрастала бы с течением времени вплоть до полной ионизации атомов. Однако вместе с процессом генерации всегда протекает встречный процесс — рекомбинация носителей заряда. Между этими двумя процессами устанавливается равновесие, которому соответствуют равновесные концентрации электронов n_0 и дырок p_0. Только к равновесным концентрациям применим закон «действующих масс» для носителей заряда [см. (4.8)].

Помимо тепловой генерации возможны и другие механизмы появления носителей заряда: при облучении светом, при воздействии сильного электрического поля, при инжекции через контакт и др. Действие таких факторов приводит к появлению дополнительных, неравновес-

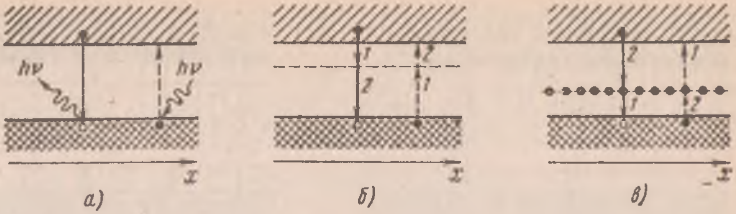


Рис. 4.12 Возможные пути рекомбинации и генерации носителей: сплошными вертикальными стрелками показан путь рекомбинации, пунктирными — генерации

ных носителей заряда. Их концентрация является избыточной по отношению к равновесной: $\Delta n = n - n_0$; $\Delta p = p - p_0$, где n и p — полные (неравновесные) концентрации электронов и дырок, возникающих под действием теплоты и других факторов. После прекращения нетеплового возбуждения полупроводник возвращается в равновесное состояние, при этом избыточная концентрация носителей заряда за счет процесса рекомбинации спадает до нуля.

Процесс генерации носителей характеризуют скоростью генерации g, выражающей число носителей (или число пар носителей), ежесекундно возбуждаемых в единице объема полупроводника.

Процесс рекомбинации характеризуют скоростью рекомбинации r, равной числу носителей (пар носителей), ежесекундно рекомбинирующих в единице объема полупроводника:

$$r_n = -dn/dt = -d(\Delta n)/dt. \quad (4.14)$$

Различают несколько механизмов рекомбинации.

Межзонная, или прямая, рекомбинация происходит при переходе свободного электрона из зоны проводимости в валентную зону на один из свободных энергетических уровней, что соответствует исчезновению пары носителей заряда — свободного электрона и дырки (рис. 4.12,*а*).

Однако такой процесс прямой рекомбинации маловероятен. Для его осуществления электрон и дырка должны оказаться одновременно в одном и том же месте кристалла. Кроме того, должен выполняться закон сохранения импульса, т. е. рекомбинация электрона и дырки может произойти только в том случае, если и электрон и дырка имеют вначале одинаковые, но противоположно направленные импульсы. Последнее приводит к тому, что, например, в германии на 10 тыс. рекомбинаций лишь одна происходит в результате непосредственной аннигиляции заряженных частиц.

Рекомбинация с участием ловушек схематически показана на рис. 4.12,*б*, *в*. Этот процесс непрямой рекомбинации происходит через энергетические уровни, называемые ловушками. *Рекомбинационными ловушками* являются примеси и дефекты, создающие в запрещенной зоне энергетические уровни, достаточно удаленные от ее краев. Рекомбинация через ловушки протекает в два этапа. Если в исходном состоянии уровень ловушки оказывается свободным, то первым этапом рекомбинации является захват электрона из зоны проводимости (рис. 4.12,*б*).

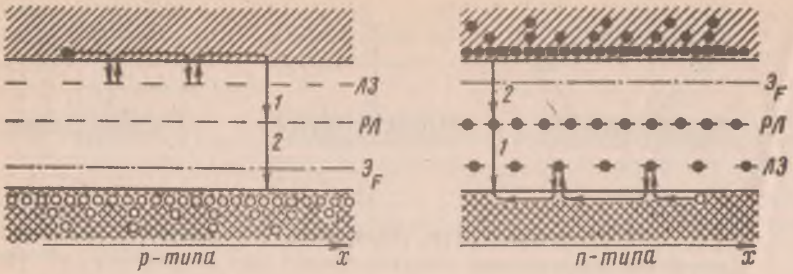


Рис. 4.13. Схемы расположения уровней ловушек захвата *ЛЗ* и рекомбинационных ловушек *РЛ*

В результате электрон выбывает из процесса электропроводности. В этом состоянии ловушка будет находиться до тех пор, пока к ней не подойдет дырка. Тогда произойдет второй этап рекомбинации — электрон перейдет на свободный уровень в валентной зоне.

Если в исходном состоянии уровень ловушки занят электроном, то первым этапом рекомбинации будет захват дырки из валентной зоны, что эквивалентно переходу электрона с уровня ловушки на свободное состояние валентной зоны (рис. 4.12,*в*). На втором этапе рекомбинации ловушка принимает носитель заряда противоположного знака, т. е. электрон из зоны проводимости. В результате последовательных переходов *1* и *2* также исчезает пара носителей заряда. Двухступенчатый процесс рекомбинации более вероятен, так как он не требует одновременного наличия в данной точке электрона и дырки. Ловушка также воспринимает количество движения, необходимое для соблюдения закона сохранения импульса, и часть энергии, освобождаемой в процессе рекомбинации.

Рекомбинационными ловушками могут быть любые несовершенства в кристаллах: примесные атомы или ионы, различные включения, незаполненные узлы в решетке, трещины и другие дефекты объема или поверхности. В связи с тем, что на поверхности кристалла перечисленных дефектов значительно больше, чем в объеме, процесс рекомбинации на поверхности должен происходить значительно интенсивнее. Обычно его оценивают отдельно, считая поверхностную рекомбинацию разновидностью рекомбинации с участием ловушек.

Ловушка захвата. Кроме рекомбинационных ловушек в запрещенной зоне полупроводника существуют уровни, которые могут захватывать носители только одного какого-либо типа. Такие уровни называют ловушками захвата. Носитель заряда, находящийся на таком уровне, через некоторое время освобождается и снова участвует в электропроводности. Этот процесс может повторяться. Таким образом, для ловушек захвата процесс теплового освобождения захваченных носителей заряда более вероятен, чем процесс рекомбинации. Ловушками захвата являются примеси или дефекты, создающие мелкие уровни в запрещенной зоне (рис. 4.13). Характерная особенность ловушек захвата состоит в том, что они взаимодействуют только с одной зоной

— зоной проводимости или валентной зоной. Неравновесные носители заряда, переходящие на уровни мелких ловушек, на некоторое время выбывают из процесса рекомбинации. Поэтому присутствие ловушек захвата затягивает скорость рекомбинации, так как уменьшается интенсивность переходов носителей заряда на уровни рекомбинационных ловушек.

Роль одних и тех же ловушек может изменяться в зависимости от внешних условий, в частности, от температуры и уровня нетеплового возбуждения полупроводника. С ростом температуры возрастает вероятность теплового освобождения захваченных носителей заряда. Поэтому часть рекомбинационных ловушек может превратиться в ловушки захвата. Наоборот, при возрастании избыточной концентрации носителей заряда, например, за счет увеличения уровня инжекции, уменьшается вероятность ионизации мелких ловушек и часть из них превращается в центры рекомбинации.

Избыточная энергия, которая освобождается при рекомбинации электронов и дырок, либо излучается в виде фотона, либо безызлучательным путем передается кристаллической решетке в виде теплоты (фононов). В первом случае рекомбинацию называют излучательной, во втором — безызлучательной (фононной). Как показывают расчет и опыт, межзонная излучательная рекомбинация может иметь существенное значение для полупроводников с узкой запрещенной зоной при относительно высоких температурах (от комнатной и выше). Для полупроводников с широкой запрещенной зоной характерной является рекомбинация через примесные уровни. Однако при определенных условиях и в таких полупроводниках можно достичь относительно высокой эффективности излучательной рекомбинации. Этому способствует, в частности, достижение высокого совершенства структуры материала, снижение фона остаточных примесей, повышение избыточной концентрации носителей заряда. Наиболее интересным материалом в этом отношении является арсенид галлия (GaAs), в котором доля излучательных переходов при оптимальных условиях возбуждения может достигать 80% и более от общего числа актов рекомбинации. Благодаря таким свойствам арсенид галлия является одним из основных материалов для изготовления полупроводниковых источников излучения (светодиодов, лазеров).

Основными характеристиками процесса рекомбинации являются время жизни и диффузионная длина неравновесных носителей заряда.

Время жизни. Временем жизни неравновесных носителей заряда называют отношение избыточной концентрации (Δn или Δp) неравновесных носителей заряда к скорости изменения этой концентрации вследствие рекомбинации:

$$\boxed{\tau_n = \frac{|\Delta n|}{|d(\Delta n)/dt|}; \quad \tau_p = \frac{|\Delta p|}{|d(\Delta p)/dt|}.} \qquad (4.15)$$

Рассмотрим наиболее простой и часто встречающийся случай, когда концентрация носителей заряда одного знака постоянна. Этот случай реализуется в полупроводниках с явно выраженной примесной электропроводностью при возбуждении в них небольшой избыточной

концентрации неравновесных носителей заряда. Появление неравновесных носителей заряда не вызывает существенного изменения концентрации основных носителей заряда. В этих условиях скорость рекомбинации пропорциональна избыточной концентрации неосновных носителей, а время жизни оказывается постоянным, т. е. не изменяется при изменении избыточной концентрации носителей заряда. Такую рекомбинацию называют *линейной*. Из (4.14) и (4.15) следует, что

$$r_n = -d(\Delta n)/dt = \Delta n/\tau_n. \tag{4.16}$$

Преобразуя и интегрируя (4.16), легко найти следующее решение, определяющее изменение избыточной концентрации носителей заряда после отключения источника возбуждения:

$$\boxed{\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n),} \tag{4.17}$$

где Δn_0 — начальная избыточная концентрация носителей заряда (в момент времени $t = 0$).

Из (4.17) видно, что время жизни — это характеристическое время, по истечении которого избыточная концентрация носителей заряда при линейной рекомбинации уменьшается в e раз. Фактически τ представляет собой среднее время существования избыточной концентрации.

Время жизни определяется количеством и типом рекомбинационных ловушек. Поэтому оно является чувствительной характеристикой химической чистоты и структурного совершенства полупроводникового материала. Время жизни неравновесных носителей заряда максимально в собственном полупроводнике. Поскольку роль ловушек в процессе рекомбинации зависит от ряда внешних факторов, то эти же факторы влияют и на время жизни неравновесных носителей заряда. В частности, время жизни зависит от температуры. С повышением температуры затрудняется захват носителей заряда на уровни ловушек, поэтому время жизни растет.

В реальных полупроводниках время жизни неравновесных носителей заряда может составлять 10^{-2} — 10^{-10} с.

Если генерация неравновесных носителей заряда происходит не во всем объеме, а только в какой-то части полупроводника, то образуется локальная область с повышенной концентрацией носителей заряда, что вызывает появление диффузионного тока. Диффузионный ток существует даже в отсутствие внешнего электрического поля и обусловлен градиентом концентрации носителей заряда. В процессе диффузии неравновесные носители заряда рекомбинируют. Поэтому избыточная концентрация убывает при удалении от источника возбуждения.

Диффузионная длина — это расстояние, на котором в однородном полупроводнике при одномерной диффузии в отсутствие электрического и магнитного полей избыточная концентрация носителей заряда уменьшается вследствие рекомбинации в e раз, т. е. — это среднее расстояние, на которое носитель диффундирует за время жизни. Решая уравнение диффузии, можно получить выражение, связывающее диффузионную длину с временем жизни:

$$\boxed{L_n = \sqrt{D_n \tau_n}\,; \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p},}$$

где D — коэффициент диффузии носителей заряда соответствующего типа.

Для германия $\tau \approx 10 \div 500$ мкс, $L \approx 0{,}2 \div 3$ мм, для кремния они меньше. Чем меньше примесей и дефектов в полупроводнике, тем больше время жизни и, соответственно, диффузионная длина неравновесных носителей заряда.

§ 4.6. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Поглощение света

Свет, проникая в полупроводник, вступает с кристаллической решеткой во взаимодействие, связанное с обменом энергий. Обозначим через I интенсивность света, т. е. количество световой энергии, проходящей в единицу времени через нормальное к световому потоку единичное сечение полупроводника. Часть светового потока отражается от границы раздела. Доля отраженной энергии характеризуется коэффициентом отражения $R = I_R/I_0$.

Интенсивность света, проходящего через полупроводник, ослабляется вследствие процесса поглощения. Выделим на глубине x от поверхности полупроводника бесконечно тонкий слой dx. Количество световой энергии dI, поглощенное слоем dx, пропорционально интенсивности света, падающего на этот слой, и его толщине (рис. 4.14):

$$dI = -\alpha I dx. \tag{4.18}$$

Знак минус указывает на убыль энергии; коэффициент пропорциональности α называется *показателем поглощения*. Он характеризует относительное изменение интенсивности излучения на единице длины.

Интегрируя (4.18), получим

$$\boxed{I(x) = I_1 \exp(-\alpha x),} \tag{4.19}$$

где $I_1 = I_0(1 - R)$ — интенсивность света, входящего через поверхность образца.

Формула (4.19) известна в физике как закон Бугера—Ламберта. Из нее следует, что величина, обратная показателю поглощения α^{-1}, численно равна толщине слоя, на которой интенсивность проходящего света уменьшается в e раз. Таким образом, показатель поглощения имеет размерность, обратную длине, т. е. $м^{-1}$.

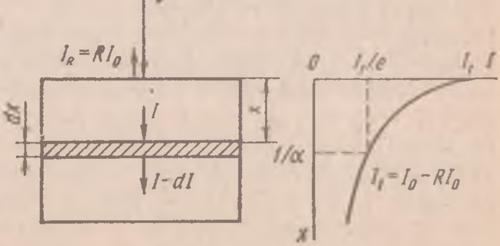


Рис. 4.14. Поглощение света в полупроводнике

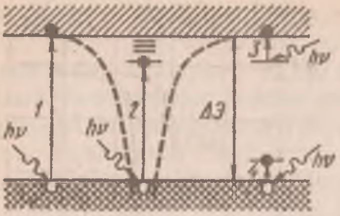


Рис. 4.15. Схема оптических переходов при различных механизмах оптического поглощения:

1 — собственное поглощение; 2 — экситонное поглощение; 3, 4 — примесное поглощение

При нормальном падении световых лучей для слабо поглощающих сред коэффициент отражения может быть рассчитан по известной формуле

$$R = (n-1)^2/(n+1)^2,$$

где n — показатель преломления полупроводника.

Для большинства полупроводников $n = 3 \div 4$. Этим значениям соответствует коэффициент отражения $R = 25 \div 36\%$.

Зависимость показателя поглощения α от длины волны или энергии фотонов называют спектром поглощения вещества. Поглощение излучения в полупроводниках может быть связано с изменением состояния как свободных, так и связанных электронов, а также с изменением колебательной энергии атомов решетки. В связи с этим в полупроводниках различают несколько механизмов оптического поглощения. Каждому из них соответствует определенная область спектра.

Собственное поглощение света обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, т. е. энергия квантов света идет на ионизацию атомов полупроводника (рис. 4.15). Собственное поглощение возможно в том случае, если энергия фотонов превышает ширину запрещенной зоны. В зависимости от ширины запрещенной зоны оно проявляется в видимой или ближней инфракрасной области спектра.

Из квантовой теории следует, что при оптических переходах электронов из одной энергетической зоны в другую существуют определенные правила отбора. Разрешенными оптическими переходами являются лишь те, для которых волновой вектор (квазиимпульс) электрона остается неизменным. Иными словами, электрон и оставляемая им дырка в момент образования должны иметь одинаковые квазиимпульсы. Такие переходы получили название *прямых*.

Возможны переходы и не разрешенные правилами отбора. Однако вероятность их существенно меньше. При таких переходах закон сохранения импульса выполняется благодаря тому, что в каждом акте поглощения принимают участие не две, а три «частицы» : фотон, электрон и фонон, т. е. квант теплового поля. Последний как раз и компенсирует разность значений импульса электрона в начальном и конечном состояниях. Такие переходы с участием фононов получили название *непрямых*. В этом случае избыточный импульс передается кристаллической решетке. Поскольку для осуществления непрямых переходов необходимо взаимодействие не двух, а трех «частиц» с согласующимися параметрами, то их вероятность меньше, чем вероятность прямых переходов. Соответственно меньше и показатель поглощения.

На рис. 4.16 в качестве примера показан спектр собственного поглощения германия при двух различных температурах. Как видно,

при больших энергиях фотонов показатель поглощения достигает весьма высоких значений — порядка 10^6 м$^{-1}$. В этих условиях весь свет поглощается в тонком поверхностном слое полупроводника толщиной от одного до нескольких микрометров.

По краю собственного поглощения можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника (в эВ):

$$\Delta Э = h\nu_{пор} = h\frac{c}{\lambda_{пор}} = \frac{1,23}{\lambda_{пор}\,(мкм)}, \tag{4.20}$$

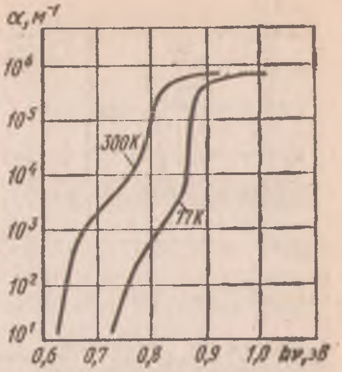


Рис. 4.16. Спектр собственного поглощения германия при двух различных температурах

где $\nu_{пор}$ и $\lambda_{пор}$ — пороговые по отношению к межзонным переходам электронов значения частоты и длины волны падающего монохроматического излучения; c — скорость света в вакууме.

Для точного определения ширины запрещенной зоны по оптическим спектрам необходимо учитывать конкурирующие процессы поглощения. Этим обусловлена довольно сложная процедура вычислений.

Ширина запрещенной зоны зависит от температуры. У большинства полупроводников ширина запрещенной зоны при нагревании уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением температуры усиливаются тепловые колебания узлов решетки; соответственно, сильнее перекрываются электронные оболочки соседних атомов, что приводит к более сильному уширению разрешенных энергетических зон. Исключение из отмеченной закономерности составляют халькогениды свинца, у которых с повышением температуры наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны.

В широком температурном диапазоне зависимость $\Delta Э(T)$ носит линейный характер:

$$\Delta Э = \Delta Э_0^* - bT.$$

Коэффициент «b» для большинства полупроводников лежит в пределах $(2 \div 6)10^{-4}$ эВ/К. На рис. 4.17 показано температурное изменение ширины запрещенной зоны германия. Выше 150 К зависимость можно аппроксимировать прямой линией с угловым коэффициентом $b = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Следствием температурного изменения ширины запрещенной зоны является смещение края собственного поглощения (см. рис. 4.16).

Экситонное поглощение. В некоторых полупроводниках при поглощении фотонов образуются особые возбужденные состояния электронов валентной зоны, называемые экситонами. *Экситон* — это система из взаимосвязанных собственными электростатическими полями электрона и оставленной им дырки. Он напоминает атом водорода, в котором роль ядра играет положительная дырка. Энергетические уров-

ни возбужденного электрона, входящего в состав экситона и находящегося в центральном электростатическом поле дырки, лежат несколько ниже края зоны проводимости (см. рис. 4.15). Таким образом, энергия образования экситона меньше ширины запрещенной зоны, поскольку последняя представляет собой минимальную энергию, требуемую для создания разделенной электронно-дырочной пары. В полупроводниках из-за относительно большой диэлектрической проницаемости кулоновское притяжение мало, поэтому энергия связи в экситоне составляет всего лишь около 4 мэВ, а экситонные орбиты охватывают несколько элементарных ячеек кристалла (радиус орбиты порядка 15 нм).

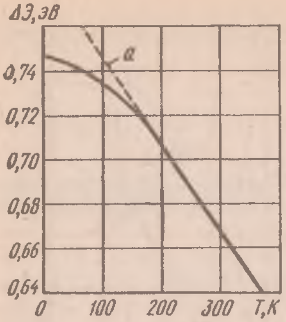


Рис. 4.17. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны германия:
a — $\Delta Э = 0{,}782 - 3{,}9\cdot10^{-4}\ T$ (эВ)

Экситон может блуждать по кристаллу, передаваясь от одного атома (приходящего в нормальное состояние) к другому. Так как экситон представляет собой в целом нейтральное сочетание электрона с дыркой, то наложение слабого внешнего электрического поля, не способного нарушить связь между ними, не влияет и на хаотическое движение экситонов по кристаллической решетке и не создает, следовательно, электрического тока. Экситон при столкновениях с примесными центрами может либо «разорваться» и образовать два носителя заряда (электрон и дырку), либо рекомбинировать и перевести атом в невозбужденное состояние. Первое требует сообщения экситону тепловой энергии, необходимой для перевода электрона с экситонного уровня в зону проводимости; второе сопровождается либо излучением кванта энергии, либо чаще всего отдачей энергии экситона решетке полупроводника в виде теплоты.

Поглощение света носителями заряда. Этот механизм поглощения обусловлен переходами электронов и дырок с одного уровня на другой под влиянием квантов света внутри энергетических зон (соответственно, зоны проводимости и валентной зоны). Под действием электрического поля световой волны носители заряда совершают колебательное движение синхронно с полем. Ускоряясь полем на длине свободного пробега, электроны при столкновении с узлами решетки отдают накопленную кинетическую энергию. В результате энергия световой волны превращается в тепловую энергию решетки. Такой вид поглощения существен тогда, когда время свободного пробега электронов намного меньше периода электромагнитных колебаний. В противном случае электрон возвращает электромагнитной волне накопленную энергию. Поэтому интенсивность поглощения растет с увеличением длины волны падающего света (теоретическое рассмотрение показывает, что $\alpha \sim \lambda^2$). При фиксированной λ показатель поглощения тем больше, чем выше концентрация носителей заряда в полупроводнике, т. е. чем меньше удельное сопротивление материала.

Примесное поглощение света обусловлено ионизацией или возбуждением примесных атомов в кристаллической решетке. При этом механизме энергия поглощаемых квантов света расходуется либо на переход электронов с донорных уровней в зону проводимости, либо на переход электронов из валентной зоны на акцепторные уровни (см. рис. 4.15). Так как энергия ионизации примесей обычно намного меньше ширины запрещенной зоны, примесное поглощение смещено от края собственного поглощения в далекую инфракрасную область спектра и экспериментально может наблюдаться лишь при низких температурах, когда бо́льшая часть атомов примеси не ионизирована. Взаимодействие фотонов с примесными атомами носит резонансный характер, т. е. вероятность поглощения существенно падает, если энергия фотонов значительно отличается от энергии ионизации примеси.

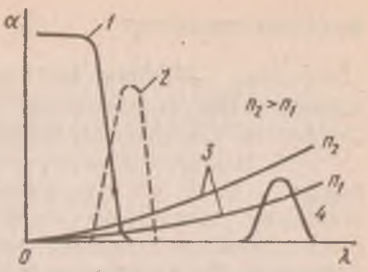


Рис. 4.18. Зависимость показателя поглощения от длины волны падающего излучения:

1 — собственное поглощение; 2 — экситонное поглощение; 3 — поглощение света носителями заряда; 4 — примесное поглощение

Поглощение света решеткой происходит в результате взаимодействия электромагнитного поля с движущимися (колеблющимися) зарядами узлов кристаллической решетки. Решеточное поглощение связано с изменением колебательной энергии атомов. Оно проявляется в далекой инфракрасной области спектра и накладывается на примесное поглощение и поглощение носителями заряда.

Полный спектр поглощения полупроводника схематично показан на рис. 4.18. Показатель поглощения круто падает с увеличением λ за длинноволновым порогом собственного поглощения. Значение α в минимуме поглощения определяется концентрацией носителей заряда, т. е. зависит от температуры и концентрации примесей. Тип и концентрация примесей определяют величину и положение максимумов примесного поглощения. Показатель примесного поглощения, как правило, существенно ниже показателя собственного поглощения, так как концентрация примесных атомов намного меньше концентрации основных атомов решетки.

Из всех рассмотренных механизмов оптического поглощения света лишь собственное и примесное поглощения сопровождаются генерацией добавочных носителей заряда. За счет оптической генерации неравновесных носителей заряда должны изменяться электрические свойства полупроводника при его освещении. Поэтому два выделенных механизма поглощения называют *фотоактивными*.

Спектральная область между собственным и решеточным поглощениями у большинства полупроводников с малой концентрацией примесей и структурных дефектов характеризуется высокой прозрачностью, что позволяет использовать их в качестве оптических окон и светофильтров.

Фотопроводимость

Изменение электрической проводимости (удельного сопротивления) вещества под воздействием электромагнитного излучения называют *фотопроводимостью* (фоторезистивным эффектом).

При фотопроводимости первичным является процесс поглощения фотонов. Если нет поглощения, то нет и фотопроводимости. Однако обратное утверждение несправедливо, так как не любое, а только фотоактивное поглощение света вызывает изменение удельного сопротивления. Фотопроводимость $\Delta\gamma$ равна разности проводимостей полупроводника на свету и в темноте:

$$\boxed{\Delta\gamma = \gamma_c - \gamma_т = e\Delta n\mu_n + e\Delta p\mu_p}$$

где Δn и Δp — концентрации неравновесных носителей заряда, возникших вследствие оптической генерации.

Скорость оптической генерации носителей заряда g_0 определяется интенсивностью падающего света и показателем поглощения:

$$g_0 = \eta_0 \alpha I, \tag{4.21}$$

где η_0 — квантовый выход внутреннего фотоэффекта.

Квантовым выходом внутреннего фотоэффекта называют количество пар носителей заряда, приходящееся на один поглощенный квант. В фотоэлектрически активной области электромагнитного спектра квантовый выход чаще всего равен единице, т. е. каждый фотон создает при возбуждении решетки одну пару носителей заряда. Экспериментально это подтверждается, например, для германия, в котором каждый фотон с длиной волны от 1 до 1,8 мкм образует одну пару электрон — дырка.

Релаксация фотопроводимости. Изменение электрических свойств полупроводников под влиянием электромагнитного излучения носит временный характер. После прекращения облучения проводимость более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. У одних полупроводников это длится микросекунды, у других измеряется минутами и даже часами. Знание инерционности фотопроводимости различных полупроводниковых веществ важно при разработке, например, фоторезисторов, к которым предъявляются высокие требования в отношении их быстродействия.

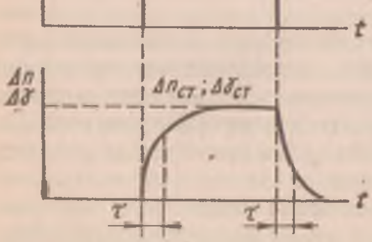


Рис. 4.19. Релаксация фотопроводимости при возбуждении полупроводника прямоугольным импульсом света

Рассмотрим процессы, происходящие в полупроводнике при воздействии на него прямоугольного светового импульса (рис. 4.19). Убыль или накопление неравновесных носителей заряда определяется разностью скоростей генерации и рекомбинации носителей:

$$d(\Delta n)/dt = g_0 - \Delta n/\tau, \quad (4.22)$$

где τ — время жизни неравновесных носителей заряда.

Интегрируя (4.22) с использованием начального условия $\Delta n = 0$ при $t = 0$, найдем закон нарастания избыточной концентрации носителей заряда при включении освещения:

$$\Delta n = \Delta n_{\text{ст}}[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (4.23)$$

где $\Delta n_{\text{ст}} = \tau g_0$.

По такому же закону происходит и нарастание фотопроводимости:

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_{\text{ст}}[1 - \exp(-t/\tau)].$$

При отключении света изменение проводимости определяется только скоростью рекомбинации. Решением кинетического уравнения является выражение (4.17), из которого следует, что $\Delta\gamma = \Delta\gamma_{\text{ст}}\exp(-t/\tau)$.

Таким образом крутизна фронтов нарастания и спада фотопроводимости находится в тесной связи с временем жизни неравновесных носителей заряда.

Зависимость фотопроводимости от интенсивности облучения. При воздействии на полупроводник светового пучка неизменной интенсивности в нем по истечении некоторого времени устанавливается стационарное значение избыточной концентрации носителей заряда и фотопроводимости. Из (4.21) и (4.23) для области собственного поглощения имеем:

$$\Delta n = \Delta p = \tau\eta_0\alpha I;$$

$$\Delta\gamma = e\eta_0\alpha I(\mu_n + \mu_p)\tau.$$

Чем больше время жизни неравновесных носителей заряда, тем меньше скорость рекомбинации и больше фотопроводность. Отсюда следует, что фоточувствительность и быстродействие полупроводниковых приемников излучения связаны между собой через параметр τ: чем больше фоточувствительность, тем ниже быстродействие и наоборот.

При слабых световых потоках время жизни τ можно считать величиной постоянной, не зависящей от уровня возбуждения (случай линейной рекомбинации). Поэтому зависимость фотопроводимости от интенсивности облучения носит линейный характер. С увеличением интенсивности света часть ловушек захвата начнет превращаться в рекомбинационные центры, что должно привести к увеличению скорости рекомбинации и уменьшению τ (см. § 4.5). При этом нарушается линейная зависимость между фотопроводимостью и интенсивностью света (рис. 4.20). В узком диапазоне интенсивностей световая характеристика может быть аппроксимирована зависимостью вида

$$\Delta\gamma = BI^x,$$

где B — постоянная, характеризующая полупроводник; x — коэффициент, удовлетворяющий условию $1 > x > 0{,}5$.

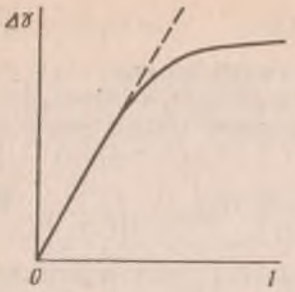


Рис. 4.20. Зависимость фотопроводимости полупроводника от интенсивности облучения

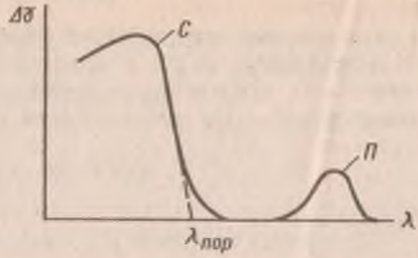


Рис. 4.21. Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводников:

С — собственная; *П* — примесная фотопроводимость

Спектральная зависимость фотопроводимости соответствует спектрам оптического поглощения полупроводника (рис. 4.21). Примесному поглощению в длинноволновой части спектра отвечает примесная фотопроводимость (максимум П). По обе стороны от максимума П фотопроводимость может быть равна нулю. Отсутствие фотопроводимости в области больших длин волн отражает тот факт, что энергии фотонов недостаточно для ионизации примесных атомов. Спад примесной фотопроводимости со стороны более коротких длин волн обусловлен резонансным характером оптического поглощения (кривая *4* на рис. 4.18).

Положение границы собственной фотопроводимости соответствует границе собственного поглощения ($\lambda_{пор}$). Однако с увеличением энергии фотонов спектральная кривая внутреннего фотоэффекта проходит через максимум и спадает в области малых λ, несмотря на сильное поглощение света. Этот спад объясняется тем, что при больших энергиях фотонов поглощение происходит в тонком поверхностном слое, где образуется основное количество неравновесных носителей заряда. Скорость поверхностной рекомбинации существенно больше, чем в объеме полупроводника (см. § 4.5). Поэтому возбужденные светом носители заряда рекомбинируют у поверхности раньше, чем успевают проникнуть в объем полупроводника. С уменьшением λ уменьшается глубина проникновения света и усиливается роль поверхностной рекомбинации. Чем больше скорость поверхностной рекомбинации, тем острее спектральный максимум собственной фотопроводимости.

В механизме собственной фотопроводимости примесные атомы также могут играть существенную роль, поскольку от природы и концентрации примесей зависит время жизни неравновесных носителей заряда, которое определяет фоточувствительность и скорость фотоответа. Важен не только донорный или акцепторный характер примесных атомов, но и принадлежность их к центрам рекомбинации или ловушкам захвата. Введением специальных примесей, так называемых *центров сенсибилизации*, можно существенно усилить собственную фотопроводимость. Такие примеси должны легко захватывать неосновные носители заряда и гораздо труднее — основные. В результате резко возрастает время

жизни основных носителей заряда, что способствует их накоплению при фотовозбуждении.

Положение спектрального максимума собственной фотопроводимости определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Для изготовления собственных фоторезисторов используют халькогениды элементов II и IV групп. Среди них следует выделить сульфид (CdS) и селенид (CdSe) кадмия (чувствительны к видимому излучению), сульфид свинца (PbS) и твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (область спектральной чувствительности от 1 до 15 мкм). Высокой чувствительностью в ИК-области спектра обладают также узкозонные полупроводники $A^{III}B^{V}$ — арсенид (InAs) и антимонид (InSb) индия.

Люминесценция

Люминесценцией называют электромагнитное нетепловое излучение, обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Это определение отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения нагретых тел, от процессов рассеяния и отражения света, тормозного излучения, излучения Вавилова — Черенкова и т. п. Поскольку люминесценция относится к разряду неравновесных явлений, то для ее наблюдения вещество необходимо вывести из состояния термодинамического равновесия, т. е. возбудить. При люминесценции акты возбуждения и излучения света разделены во времени (а иногда и в пространстве) промежуточными процессами, что обусловливает относительно длительное время существования свечения вещества после прекращения возбуждения.

Вещества, способные люминесцировать, называются *люминофорами*. Кристаллические неорганические люминофоры иногда именуют кристаллофосфо́рами. Среди них наиболее многочисленную группу образуют полупроводники с достаточно широкой запрещенной зоной.

В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолюминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

Фотолюминесценция подчиняется закону Стокса—Ломмеля, экспериментально установленному около 100 лет назад. Согласно этому закону, максимум спектра излучения всегда смещен по отношению к максимуму спектра поглощения люминофора в сторону более длинных волн. Отсюда следует, что часть энергии при возбуждении фотолюминесценции необратимо рассеивается в веществе, превращаясь в теплоту (так называемые стоксовские потери). Исследования последних лет показывают, что при высокой плотности оптического возбуждения, достигаемой, например, с помощью лазера, в некоторых материалах могут наблюдаться существенные отступления от закона Стокса—Ломмеля. Такие люминофоры получили название антистоксовых. С их помощью можно преобразовать инфракрасное излучение лазеров в видимый свет.

Люминесцентные свойства твердых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы,

образующие локальные уровни в запрещенной зоне полупроводника и ответственные за свечение материала, называют *активаторами люминесценции*. Часто тип вводимого активатора определяет спектр излучения люминофора.

В общем случае люминесценция может носить внутрицентровый или рекомбинационный характер. При внутрицентровой люминесценции все процессы поглощения энергии и испускания фотонов происходят внутри ионов-активаторов, а кристаллическая решетка играет пассивную роль (роль матрицы). В этом случае возбуждение люминофора не сопровождается ионизацией центра свечения, поскольку и основному, и возбужденному состоянию активного иона соответствуют локальные уровни, лежащие внутри запрещенной зоны. Такой механизм люминесценции характерен для материалов с широкой запрещенной зоной. В качестве примера можно указать ZnS(Mn), Al_2O_3(Cr), $Y_3Al_5O_{12}$(Nd) и др.

В полупроводниках люминесценция в большинстве случаев обусловлена рекомбинацией неравновесных носителей заряда и по этой причине ее часто отождествляют с рекомбинационным излучением. Непосредственно процессу рекомбинации могут предшествовать диффузия носителей заряда, ускорение их полем, захват на ловушки, образование экситонов и др. Излучение квантов света из полупроводника может происходить в результате межзонной рекомбинации, т. е. при переходе электронов из зоны проводимости на свободное состояние валентной зоны, рекомбинации экситонов или при рекомбинации с участием рекомбинационных ловушек (см. рис. 4.12).

Далеко не любой из актов рекомбинации вносит вклад в люминесценцию, так как не каждый примесный атом или дефект структуры является центром излучательной рекомбинации. В большинстве случаев в полупроводниках преобладает безызлучательная рекомбинация, при которой освобождаемая энергия в виде теплоты передается кристаллической решетке.

Для достижения высокой эффективности люминесценции необходимо управлять механизмами рекомбинации, что представляет собой весьма сложную физическую и технологическую задачу. Генерация видимого излучения возможна лишь в полупроводниках с шириной запрещенной зоны более 1,7 эВ. Некоторые из широкозонных полупроводников имеют настолько высокое удельное сопротивление, что формально их можно отнести к классу диэлектриков.

Излучательные квантовые переходы могут происходить спонтанно (самопроизвольно) и вынужденно. При спонтанных переходах испускание фотонов не зависит от внешних воздействий на систему. Акты спонтанного излучения происходят независимо друг от друга в разные моменты времени. Поэтому *спонтанное излучение* является некогерентным. Вынужденные квантовые переходы происходят под действием внешнего электромагнитного поля определенной частоты, соответствующей частоте возбуждаемого излучения. Особенность *вынужденного* или *стимулированного* излучения состоит в том, что испускаемые фотоны имеют ту же частоту, поляризацию и фазу, что и фотоны вынуждающего излучения; совпадают и направления распро-

странения фотонов. Таким образом, вынужденное излучение является когерентным.

Различные виды люминесценции находят разнообразные практические применения. С помощью люминофоров можно преобразовать невидимое излучение в видимый свет. Например, в так называемых лампах дневного света невидимое глазом ультрафиолетовое излучение электрического разряда в парах ртути преобразуется в видимый свет, спектральный состав которого можно изменять подбором люминофора, покрывающего стенки лампы (фотолюминесценция). Свечение люминофоров при бомбардировке их потоком быстрых электронов используется в электронно-лучевых трубках и в электронных микроскопах (катодолюминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление электролюминесценции, что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники.

Различают два основных вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную. *Инжекционная электролюминесценция* наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении. Она лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров. Инжекционная электролюминесценция была открыта О. Лосевым в 1923 г. при изучении кристаллических детекторов на основе карбида кремния.

Предпробойная электролюминесценция возникает в сильных электрических полях, близких к тем, при которых образуется пробой. Под действием сильного поля развиваются процессы ударной ионизации, приводящей к увеличению концентрации неравновесных носителей заряда. Предпробойная электролюминесценция может наблюдаться как в переменном, так и в постоянном электрическом поле. В частности, она характерна для порошкообразных люминофоров, введенных в диэлектрик и помещенных между обкладками конденсатора в сильное электрическое поле. Предпробойная электролюминесценция изолированного порошка сульфида цинка в переменном электрическом поле впервые была исследована итальянским ученым Дестрио в 1936 г. Поэтому ее иногда называют эффектом Дестрио. При возбуждении люминесценции переменным электрическим полем не требуется сквозного протекания носителей заряда через люминофор: электролюминесцентная ячейка работает в емкостном режиме.

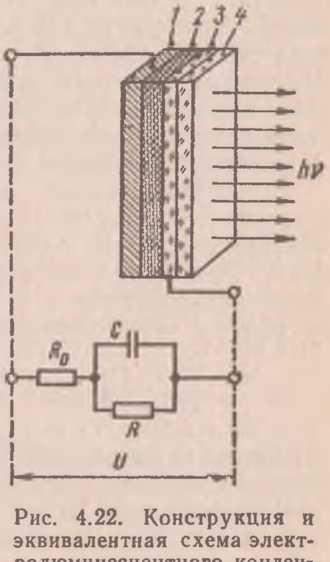


Рис. 4.22. Конструкция и эквивалентная схема электролюминесцентного конденсатора:

1 — металлический электрод; 2 — электролюминофор; 3 — прозрачное проводящее покрытие; 4 — стекло

Электролюминесцентный конденсатор. Для использования явления электролюминесценции специально приготовленный порошок электролюминофора со связкой наносят на

стекло с прозрачным проводящим покрытием или напыляют электролюминофор на это стекло в вакууме. На поверхность активного слоя наращивают металлический электрод. Прикладывая постоянное или переменное напряжение между металлическим электродом и проводящим прозрачным покрытием, наблюдают через стекло свечение электролюминофора. Яркость свечения возрастает с увеличением напряжения и частоты тока. Порошковые покрытия для получения достаточной яркости свечения требуют напряжения в несколько десятков или сотен вольт при частотах 400—600 Гц; сублимированные пленки могут светиться при напряжениях 25—35 В постоянного тока. Конструкция и эквивалентная схема электролюминесцентного конденсатора показаны на рис. 4.22. Нанося слой электролюминофора через трафареты, можно получить светящиеся цифры, буквы, схемы и т. п.

§ 4.7. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Термо-э.д.с.

В полупроводниках, как и в металлах, под действием разности температур возникает разность потенциалов, которую называют термоэлектродвижущей силой. Основные причины появления термо-э. д. с. были рассмотрены в § 2.8. В замкнутой цепи, состоящей из двух различных проводящих материалов (например, полупроводника и металла), будет проходить электрический ток, если неодинакова температура контактов.

Неравномерный нагрев однородного полупроводника приводит к градиенту средней энергии носителей заряда в различных частях кристалла. Кроме того, перепад температуры может влиять на изменение концентрации носителей заряда, чего не наблюдается в металлах. Вследствие указанных причин возникает диффузионный поток носителей заряда из нагретой в более холодную область кристалла. Образующееся внутреннее электрическое поле препятствует дальнейшему разделению зарядов и способствует установлению равновесия.

В полупроводниках в общем случае в создании термо-э. д. с. принимают участие носители заряда двух типов — электроны и дырки. Обусловленные ими составляющие термо-э. д. с. противоположны по знаку. При отсутствии вырождения электронного газа значение дифференциальной термо-э. д. с. , т. е. отнесенной к единичной разности температур, определяется выражением:

$$\alpha_т = \frac{k}{\gamma}\left\{n\mu_n\left[2 + \ln\frac{2\left(2\pi m_n^* kT\right)^{3/2}}{nh^3}\right] - p\mu_p\left[2 + \ln\frac{2\left(2\pi m_p^* kT\right)^{3/2}}{ph^3}\right]\right\},$$

где первое слагаемое характеризует вклад, вносимый электронами, а второе — дырками. Для примесных полупроводников формула упрощается, поскольку одним из слагаемых можно пренебречь.

В полупроводнике n-типа основными носителями заряда являются электроны. Их поток от горячего конца к холодному будет больше, чем в противоположном направлении. В результате диффузии на холодном конце накапливается отрицательный заряд избыточных электронов, а на горячем конце образуется нескомпенсированный положительный заряд ионизированных доноров. В полупроводнике p-типа в

процессе диффузии участвуют дырки, поэтому полярность возникающей термо-э. д. с. изменяется на противоположную (рис. 4.23, *а*). Различная реакция примесных полупроводников на неоднородности теплового поля позволяет использовать термоэлектрический эффект для экспрессного определения типа электропроводности материала. Простейшее устройство, предназначенное для этих целей, получило название термозонда. Численное значение дифференциальной термо-э. д. с. полупроводников в зависимости от температуры и концентрации примесных атомов колеблется в пределах 10^2—10^4 мкВ/К, т. е. на 2—4 порядка выше, чем у металлов. Такое различие в свойствах материалов приводит к тому, что в замкнутой цепи, составленной из полупроводника и металла, термо-э. д. с. слабо зависит от природы металлического проводника. Поэтому, приводя значения $\alpha_т$ для полупроводников, обычно не указывают, относительно какого металла она определена.

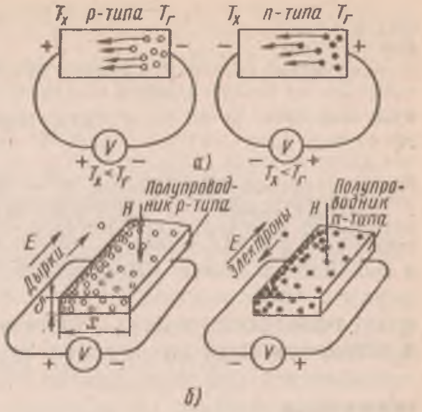


Рис. 4.23. Методы определения типа электропроводности полупроводника

Большая термо-э. д. с. полупроводников позволяет использовать их в качестве эффективных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Основой таких преобразователей являются термоэлементы, составленные из последовательно включенных полупроводников *p*- и *n*-типов. Относительная термо-э. д. с. , возникающая за счет разности температур между спаями, равна в этом случае сумме абсолютных дифференциальных термо-э. д. с. обеих ветвей.

Эффект Холла

Физические явления, возникающие в полупроводнике при одновременном воздействии на него электрического и магнитного полей, называют гальваномагнитными эффектами. Среди гальваномагнитных эффектов одним из важнейших является эффект Холла. Сущность его заключается в следующем. Если пластину полупроводника, по которой проходит электрический ток, поместить в магнитное поле, перпендикулярное току, то на боковых гранях пластины в направлении, перпендикулярном току и магнитному полю, возникнет разность потенциалов. Последняя получила название э. д. с. Холла.

Появление э. д. с. Холла обусловлено тем, что на носители заряда, движущиеся со скоростью **v**, в магнитном поле с индукцией **B** действует сила Лоренца $\mathbf{F}_L = e[\mathbf{vB}]$, отклоняющая их к одной из боковых граней пластины. Направление действия силы Лоренца можно определить

по известному правилу левой руки, относя его к техническому направлению тока.

С учетом (4.13) нетрудно получить выражение

$$\mathbf{F}_L = e\mu\,[\mathbf{EB}] = \frac{e^2\tau_0}{m^*}\,[\mathbf{EB}],$$

где τ_0 — время релаксации; m^* — эффективная масса носителей заряда.

Отсюда следует, что направление силы Лоренца не зависит от знака носителей заряда, а определяется лишь направлениями электрического и магнитного полей. При заданных направлениях **E** и **B** электроны и дырки в полупроводниках отклоняются в одну и ту же сторону. Поэтому полярность э. д. с. Холла в полупроводнике n-типа оказывается противоположной полярности, получаемой в материале p-типа, что и используется для определения типа электропроводности полупроводников (рис. 4.23,*б*).

По результатам измерения э. д. с. Холла можно определить не только знак носителей заряда, но и рассчитать их концентрацию, а при известном значении удельной проводимости полупроводника найти и подвижность носителей заряда.

Полупроводники с носителями заряда одного типа. Смещение носителей заряда в поперечном направлении в полупроводнике прекратится, когда сила Лоренца уравновесится силой поперечного электрического поля сместившихся зарядов. Если поверхность пластины полупроводника перпендикулярна линиям магнитной индукции, то отражением такого динамического равновесия является равенство

$$evB = eE_H, \tag{4.24}$$

где E_H — напряженность холловского поля.

Считая электрическое поле однородным, получим

$$E_H x = U_H. \tag{4.25}$$

Площадь поперечного сечения пластины

$$S = x\delta, \tag{4.26}$$

где x — ширина; δ — толщина пластины.

Используя выражения (2.2), (4.24)—(4.26), для полупроводника p-типа получим

$$\boxed{U_H = \frac{1}{ep}\,\frac{IB}{\delta} = R_H\,\frac{IB}{\delta}.} \tag{4.27}$$

Поперечную э. д. с. U_H, ток I, магнитную индукцию B и толщину полупроводниковой пластины можно легко измерить, что позволит найти численное значение коэффициента Холла R_H.

Для полупроводника n-типа результат совершенно аналогичен с той лишь разницей, что концентрация дырок заменяется концентрацией электронов. Кроме того, направление напряженности поперечного поля E_H будет противоположным. Условно принято относить знак э. д. с. Холла к коэффициенту Холла. Поэтому коэффициент Холла у полупроводника n-типа отрицателен.

Выражение (4.27) строго справедливо только для вырожденных полупроводников, когда можно не учитывать распределение носителей заряда по скоростям, что и допускалось при выводе. Более точное значение R_H будет отличаться от имеющегося в выражении (4.27) множителем A. Для полупроводников различных групп (с атомной или ионной решеткой) численное значение A изменяется в зависимости от механизма рассеяния при различных температурах всего от 1 до 2. Например, для ковалентных полупроводников в случае преобладающего рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях узлов решетки $A = 1{,}18$. Если же доминирующим является механизм рассеяния на ионизированных примесях, то $A = 1{,}93$.

$$\left.\begin{aligned} &\text{Для полупроводника } p\text{-типа } R_H = A/(ep), \\ &\text{для полупроводника } n\text{-типа } R_H = -A/(en). \end{aligned}\right\} \quad (4.28)$$

Как видно из уравнений (4.28) значение R_H зависит от концентрации носителей заряда, а следовательно, и от температуры. Измеряя э. д. с. Холла в некотором диапазоне температур, получают экспериментальные данные для построения зависимости концентрации носителей заряда от температуры, по которой можно вычислить энергию ионизации доноров или акцепторов, концентрацию электрически активной примеси. Если при этом одновременно измерять удельное сопротивление материала, то с помощью формулы $\mu_n = \gamma/(en) = R_H/\rho$ можно найти подвижность носителей заряда и построить ее температурную зависимость.

Рассчитанную таким образом подвижность называют «холловской». Численное значение ее может расходиться с подвижностью, определенной у того же материала другими методами, например, по времени перемещения возбужденного облака носителей заряда на определенное расстояние в образце с известным ускоряющим полем. Последнюю называют дрейфовой подвижностью. Холловская подвижность может быть больше дрейфовой вследствие временных задержек перемещающихся носителей заряда на ловушках захвата.

Полупроводник с носителями заряда двух типов. Ранее приведенные формулы относились к полупроводникам явно выраженного p- или n-типа, у которых концентрация неосновных носителей заряда пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией основных. Если концентрация неосновных носителей такова, что они начинают заметно влиять на движение частиц в полупроводнике, находящемся в магнитном поле, то необходимо учитывать оба типа носителей. Расчет коэффициента Холла с учетом носителей двух типов получается более сложным:

$$R_H = -\frac{A}{e}\,\frac{n(\mu_n/\mu_p)^2 - p}{[n(\mu_n/\mu_p) + p]^2}. \quad (4.29)$$

Положив либо $n = 0$, либо $p = 0$, из выражения (4.29) можно получить выражение (4.28). В германии и кремнии подвижность электронов заметно превышает подвижность дырок. У образца p-типа любого из этих материалов с большой концентрацией примесей при низкой

температуре R_H будет положительным [при $n \approx 0$ по выражению (4.29)]. При повышении температуры до состояния компенсации ($p\mu_p^2 = n\mu_n^2$) знак коэффициента Холла становится отрицательным, согласно тому же уравнению, из-за большей подвижности электронов, хотя концентрация дырок все же превышает концентрацию электронов.

Эффект Холла интересен не только как метод определения характеристик полупроводниковых материалов, но и как принцип действия ряда полупроводниковых приборов, которые нашли техническое применение. К их числу относятся, в частности, измерители магнитной индукции, бесконтактные измерители тока, фазочувствительные детекторы, анализаторы спектра, модуляторы и т. п.

§ 4.8. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Наклон энергетических зон в электрическом поле

Движение электрона во внешнем электрическом поле можно показать на картине зон. По горизонтальной оси отложим координату x электрона, а по вертикальной — значение энергии электрона $Э$ при движении его в периодическом поле частиц кристалла. Энергетические уровни изобразим горизонтальными линиями. Двигаясь в электрическом поле, электрон меняет и свою координату, и энергию, переходя с одного уровня на другой (рис. 4.24,*а*). При этом кинетическая энергия его увеличивается на величину eU (где U — пройденная электроном разность потенциалов), а потенциальная энергия уменьшается на ту же величину, так что полная энергия не меняется. Накопленную энергию электрон может потерять при рассеянии, вернувшись на более низкий уровень (электрон *1*).

Иногда удобнее откладывать по вертикальной оси полную энергию электрона с учетом внешнего электрического поля. Тогда движение электрона следует изображать горизонтальной линией, а энергетические уровни — наклонными (рис. 4.24,*б*). Тангенс угла наклона энергетических уровней при этом оказывается пропорциональным напряженности электрического поля. Отклонение уровня от его положения, соответствующего отсутствию электрического поля, пропорционально электрическому потенциалу в данной точке, т. е. ход уровней повторяет ход электрического потенциала. Энергетические уровни, соответствующие определенному значению полной энергии электрона, остаются горизонтальными.

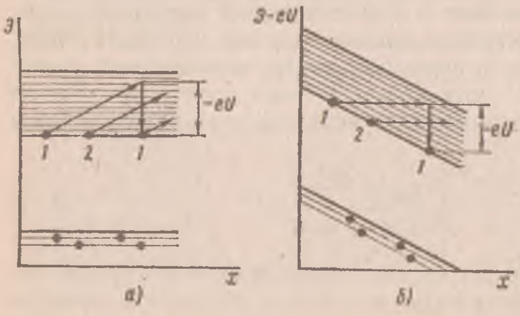


Рис. 4.24. Движение электрона во внешнем электрическом поле

Отступление от закона Ома

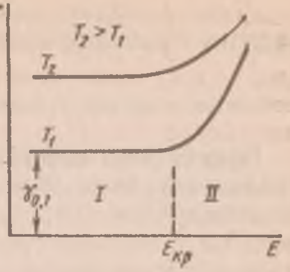


Рис. 4.25. Зависимость удельной проводимости полупроводника от напряженности электрического поля при различных температурах

В сильных электрических полях нарушается пропорциональность между плотностью тока в полупроводнике и напряженностью внешнего электрического поля [см. выражение (2.3)]. Это является следствием физических процессов, вызывающих изменение удельной проводимости полупроводника. Напряженность поля, которую можно условно принять за границу между областью слабых *I* и сильных *II* полей, называют критической $E_{кр}$ (рис. 4.25). Эта граница не является резкой и определенной и зависит от природы полупроводника, концентрации примесей и температуры окружающей среды. Для выяснения физики явления изменения удельной проводимости полупроводника от напряженности поля рассмотрим предварительно влияние поля отдельно на подвижность и концентрацию носителей заряда в объеме полупроводника.

Влияние напряженности поля на подвижность носителей заряда. Для соблюдения закона Ома необходимо, чтобы подвижность носителей заряда и их концентрация не зависели от напряженности электрического поля.

Независимость подвижности определяется пренебрежимо малым изменением тепловых скоростей (u) носителей заряда в полупроводнике, находящемся в электрическом поле, от напряженности поля. Скорость носителей заряда — величина векторная и в электрическом поле может изменяться как ее абсолютное значение, так и направление:

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{u} + \mathbf{v},$$

где $\mathbf{v}$ — скорость дрейфа.

В области слабых полей, когда справедлив закон Ома, влияние поля в основном сводится к изменению только направления скоростей носителей заряда. При достаточно больших напряженностях приращение абсолютного значения скорости, получаемое на длине свободного пробега носителей заряда, станет сравнимо с начальным значением тепловой скорости, т. е. $v \approx u$.

В соответствии с выражением (4.13), это должно привести к уменьшению времени свободного пробега и изменению подвижности носителей заряда. Таким образом, критерием слабого поля является выполнение неравенства $v \ll u$.

Добавочная кинетическая энергия, приобретаемая носителями заряда под действием электрического поля, определяется произведением

$$Э_{доб} = e\bar{l}E,$$

где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега.

Условие слабого поля можно записать в виде сопоставления $Э_{доб}$ с энергией теплового движения частиц:

$$e\bar{l}E \ll \frac{3}{2}kT.$$

Приравнивая обе составляющие энергии, оценим критическую напряженность поля, при которой возможны существенные отклонения от закона Ома:

$$E_{кр} = \frac{3}{2}\frac{kT}{e\bar{l}}.$$

Принимая $\bar{l} \approx 10^{-8}$ м и $T = 300$ К, найдем $E_{кр} \approx 10^6$ В/м.

Влияние сильного поля на изменение подвижности носителей заряда зависит от механизма рассеяния. В случае рассеяния на тепловых колебаниях узлов решетки $\bar{l}$ не зависит от скорости носителей заряда. Поэтому $\mu \sim 1/u_0(E)$, т. е. подвижность будет падать с увеличением напряженности поля. При рассеянии на ионизированных примесях $\bar{l} \sim u_0^4$; отсюда следует, что $\mu \sim u_0^3(E)$.

Таким образом, в области сильных полей подвижность носителей заряда может как убывать, так и возрастать с увеличением напряженности электрического поля E.

На практике однако далеко не всегда удается наблюдать уменьшение проводимости полупроводников в сильном электрическом поле вследствие снижения подвижности носителей заряда. Это объясняется тем, что в большинстве случаев возрастание напряженности поля приводит к значительному увеличению концентрации носителей заряда.

Влияние напряженности поля на концентрацию носителей заряда. При напряженности электрического поля более 10^6 В/м в полупроводнике начинают появляться избыточные носители заряда и удельная проводимость его возрастает. Различают несколько механизмов увеличения концентрации носителей.

Термоэлектронная ионизация. Внешнее электрическое поле изменяет вид потенциальных барьеров между атомами кристаллической решетки. Если внешнее поле отсутствует, то в кристалле между атомами действует периодическое поле, вид которого для одной ячейки показан пунктирной гиперболической кривой на рис. 4.26. Под действием сильного поля несколько уменьшается высота потенциального барьера для электронов в направлении, противоположном направлению поля. Если рассматриваемый барьер относится к примесному атому, например, донору, то уменьшение энергии ионизации на величину $\delta Э$ приведет к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости:

Рис. 4.26. Схема, поясняющая механизм термоэлектронной ионизации

$$n = \sqrt{N_c N_д} \exp\left(-\frac{\Delta Э_д - \delta Э}{2kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{\delta Э}{2kT}\right).$$

Незначительные изменения $\delta Э$ вызывают существенные изменения концентрации носителей заряда.

Рассмотренный эффект проявляется при напряженностях поля около 10^6 В/м. Его теория впервые была развита Я. И. Френкелем.

Ударная ионизация. Свободный электрон, ускоряясь под действием большой напряженности электрического поля на длине свободного пробега, может накопить энергию, достаточную для ионизации примеси или собственного атома полупроводника. Ионизацию могут вызвать и дырки, так как движение дырок является лишь способом описания движения совокупности электронов валентной зоны. Ударная ионизация сопровождается размножением носителей заряда, поскольку вновь рождаемые электроны и дырки тоже ускоряются полем.

Уравновешивание процессов возбуждения и рекомбинации приводит к установлению некоторой стационарной повышенной концентрации носителей заряда, возрастающей с увеличением напряженности электрического поля.

Способность носителя заряда образовывать электронно-дырочные пары характеризуется *коэффициентом ионизации*, который определяется как число электронно-дырочных пар, образуемых носителем заряда на единице пути. Коэффициент ионизации зависит от напряженности электрического поля и различен для разных материалов.

Туннельный эффект (или электростатическая ионизация). Сильному электрическому полю в полупроводнике соответствует большой наклон энергетических зон (рис. 4.27). В этих условиях электроны могут проходить сквозь узкий потенциальный барьер (толщиной Δx) без изменения своей энергии — туннелировать благодаря своим квантово-механическим свойствам. Явление туннелирования до некоторой степени аналогично холодной эмиссии электронов из металлов.

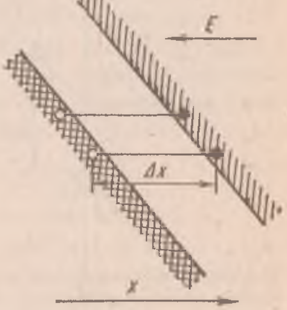


Рис. 4.27. Туннелирование электронов из валентной зоны в зону проводимости под действием сильного поля

Напряженности электрического поля, при которых проявляется туннельный эффект, различны для разных материалов, так как толщина потенциального барьера Δx зависит от ширины запрещенной зоны. В типичных случаях эти напряженности поля находятся на уровне 10^8 В/м. Необходимо отметить, что по аналогичному механизму могут туннелировать и электроны с примесных уровней, расположенных в запрещенной зоне, причем для этого требуются меньшие напряженности поля.

Из изложенного ясно, что зависимость проводимости полупроводников вследствие

влияния напряженности электрического поля как на подвижность, так и на концентрацию носителей заряда в области сильных полей может быть сложной.

Эффект Ганна

К эффектам сильного поля, обусловленным изменением подвижности носителей заряда, относится также эффект Ганна, открытый в 1963 г. Сущность его заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического тока при воздействии на полупроводник постоянного электрического поля высокой напряженности. Впервые эффект Ганна наблюдался на образцах из арсенида галлия GaAs и фосфида индия InP с электропроводностью *n*-типа. Пороговая напряженность поля для GaAs составляет 0,3 МВ/м, а для InP — около 0,6 МВ/м.

Для объяснения эффекта Ганна необходимо учесть сложное строение зоны проводимости полупроводников, которое не отражают простейшие энергетические диаграммы, подобные приведенной на рис. 1.13. Каждый полупроводник характеризуется специфической зависимостью энергии электронов от волнового вектора **k**. Последний связан с квазиимпульсом **P** частиц в твердом теле соотношением:

$$\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k} = \frac{h}{2\pi}\mathbf{k}.$$

На энергетической диаграмме арсенида галлия (рис. 4.28), построенной в пространстве квазиимпульсов, можно выделить несколько минимумов (долин) зоны проводимости, разделенных потенциальным барьером $\Delta Э_1$. В центральном минимуме, соответствующем точке $k = 0$, электроны обладают существенно меньшей эффективной массой и большей подвижностью, нежели в боковых долинах. При воздействии слабого поля электроны заселяют нижнюю долину, поскольку их

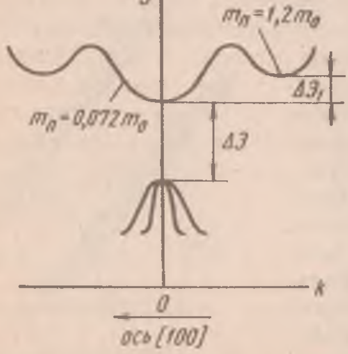


Рис. 4.28. Структура энергетических зон арсенида галлия в кристаллографическом направлении [100]

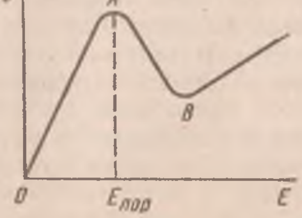


Рис. 4.29. Зависимость плотности тока через полупроводник с многодолинной структурой зоны проводимости от напряженности поля

дрейфовые скорости и квазиимпульсы малы. В сильных электрических полях, превышающих некоторое пороговое значение, большинство электронов приобретает добавочную энергию, большую чем $\Delta Э_1$, и переходит в боковую долину. Такой переход сопровождается уменьшением подвижности носителей заряда, а поскольку плотность тока пропорциональна подвижности, то на вольт-амперной характеристике (рис. 4.29) появляется участок отрицательной дифференциальной проводимости (участок AB). Наличие этого участка и обусловливает генерацию высокочастотных электромагнитных колебаний.

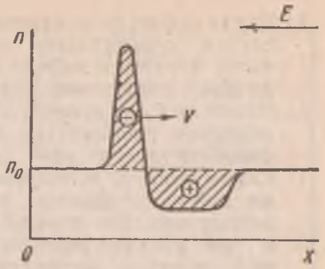


Рис. 4.30. Распределение электронов в окрестности электрического домена

Из-за неоднородности образца пороговая напряженность поля, при которой происходит переход электронов из нижнего минимума в верхний, достигается не по всему объему полупроводника, а в локальной области с повышенным сопротивлением. В результате в области неоднородности образуется зона «тяжелых» электронов, которая под действием электрического поля начинает перемещаться к аноду. Справа и слева от этой зоны движутся «легкие» электроны, обладающие большей дрейфовой скоростью. За счет ухода быстрых электронов вблизи пакета медленно движущихся электронов со стороны анода образуется дефицит отрицательного заряда. Наоборот, со стороны катода вблизи этого пакета возникает избыток отрицательного заряда, поскольку «легкие» электроны нагоняют «тяжелые» в своем движении к аноду. За счет перераспределения электронов в межэлектродном пространстве формируется слой объемного заряда, который принято называть *электрическим доменом* (рис. 4.30). Время движения домена от места его зарождения до анода определяет период колебаний. При изготовлении электродов преднамеренно создают неоднородность в области катода, благодаря чему зарождение доменов происходит в одном и том же месте, а период колебаний задается толщиной образца.

На основе эффекта Ганна разработаны приборы, генерирующие в диапазоне частот до сотен гигагерц. Например, при толщине кристаллов арсенида галлия между электродами около 100 мкм частота генерации составляет примерно 1 ГГц при пороговом напряжении в несколько десятков вольт.

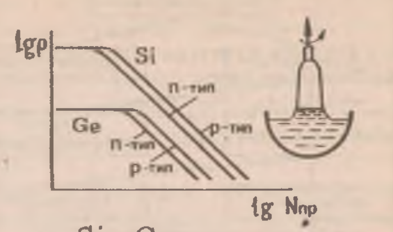
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое собственный полупроводник? Какими свойствами он обладает? Может ли примесный полупроводник обладать собственной электропроводностью?
2. Какие примеси в ковалентных полупроводниках являются донорами, а какие — акцепторами?
3. Каким соотношением связаны между собой концентрации электронов и дырок в невырожденном полупроводнике при термодинамическом равновеси?
4. Объясните температурную зависимость концентрации носителей заряда в полупроводнике.

5. Какие основные механизмы рассеяния ограничивают подвижность носителей заряда в ковалентных полупроводниках?
6. Может ли проводимость полупроводников уменьшаться при повышении температуры?
7. Каким образом в полупроводнике можно создавать неравновесные носители заряда?
8. В чем отличие рекомбинационных ловушек от ловушек захвата?
9. От каких факторов зависят время жизни и диффузионная длина неравновесных носителей заряда?
10. Назовите основные механизмы поглощения света в полупроводниках. Какие из них являются фотоактивными?
11. В чем различия между прямыми и непрямыми оптическими переходами?
12. Что понимают под фоторезистивным эффектом?
13. Какие причины обусловливают нелинейное изменение фотопроводимости полупроводников в зависимости от интенсивности облучения?
14. Назовите основные виды электролюминесценции полупроводника.
15. Как с помощью эффекта Холла определить тип электропроводности полупроводника?
16. Какие физические факторы обусловливают нарушения закона Ома в полупроводниках при воздействии на них сильного электрического поля?
17. В каких полупроводниках можно наблюдать эффект Ганна?

5

Полупроводниковые материалы



1. Si, Ge
2. GaAs, InP, InSb, SiC, ZnS, PbS...
3. $Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_{1-x}P_x$
   $Pb_xSn_{1-x}Te$...

Среди полупроводниковых материалов выделяют элементарные полупроводники, полупроводниковые химические соединения и твердые растворы. Основным материалом полупроводниковой электроники является кремний. Электрические свойства полупроводников определяются зонной структурой и содержанием примесей. Выращивание крупных легированных монокристаллов кремния осуществляют методом вытягивания из расплава на ориентированную затравку. Вырезаемые из этих кристаллов пластины служат основой для изготовления большинства приборов и интегральных микросхем методами планарной технологии.

§ 5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс материалов. В него входят сотни самых разнообразных веществ — как элементов, так и химических соединений. Полупроводниковыми свойствами могут обладать как неорганические, так и органические вещества, кристаллические и аморфные, твердые и жидкие, немагнитные и магнитные. Несмотря на существенные различия в строении и химическом составе, материалы этого класса роднит одно замечательное качество — способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших внешних энергетических воздействий.

Одна из возможных схем классификации полупроводниковых материалов приведена на рис. 5.1.

Основу современной электроники составляют неорганические кристаллические полупроводники. Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов, находящихся в средней части Периодической системы Д. И. Менделеева. Значения ширины запрещенной зоны элементарных полупроводников указаны в табл. 5.1. Расположив элементы в порядке их следования в Периодической системе, можно выявить некоторые закономерности в изменении ширины запрещенной зоны: она возрастает в каждом периоде при переходе от элемента к элементу слева направо, но уменьшается в каждой группе при движении сверху вниз.

Из табл. 5.1 видно, что полупроводниковыми свойствами обладают и некоторые модификации олова и углерода. Последний существует в

Рис.5.1. Классификация полупроводниковых материалов по составу и свойствам

двух аллотропных формах — алмаз и графит. Графит по электрическим свойствам близок к проводникам ($\Delta Э < 0,1$ эВ), а чистые алмазы являются диэлектриками. Однако искусственные алмазы за счет вводимых примесей приобретают свойства полупроводников.

Олово в нормальных условиях является хорошим проводником, но при температуре ниже 13,2°С оно переходит в α-модификацию (серое олово). Процесс твердофазного превращения протекает очень медленно, что затрудняет получение кристаллов, представляющих практический интерес.

По совокупности электрофизических свойств, отработанности технологических процессов, количеству и номенклатуре выпускаемых приборов кремний и германий занимают ведущее место среди полупроводниковых материалов.

Весьма обширна группа полупроводниковых неорганических соединений, которые могут состоять из двух, трех и большего числа элементов. В качестве примеров таких соединений можно привести $InSb$, Bi_2Te_3, $ZnSiAs_2$, $CuAlS_2$, $CuGe_2P_3$. Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетке алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название *алмазоподобных полупроводников*. Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$, которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники.

Большинство алмазоподобных полупроводников с родственными свойствами образуют между собой изовалентные твердые растворы.

Таблица 5.1. **Ширина запрещенной зоны (в эВ) элементарных полупроводников (при 300 К)**

Элемент	ΔЭ	Элемент	ΔЭ
Бор	1,1	Мышьяк	1,2
Углерод (алмаз)	5,6	Сурьма	0,12
Кремний	1,12	Сера	2,5
Германий	0,665	Селен	1,8
Олово (α-Sn)	0,08	Теллур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

В твердых растворах путем изменения состава можно плавно и в достаточно широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности, шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают бо́льшую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. В механизме электропроводности аморфных неорганических и кристаллических органических полупроводников выявлен ряд общих особенностей. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

§ 5.2. ГЕРМАНИЙ

Существование и основные свойства германия предсказал в 1870 г. Д. И. Менделеев, назвав его экасилицием. В 1886 г. немецкий химик К. Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием. Германий оказался тождественным экасилицию, Открытие германия явилось торжеством Периодического закона Д. И. Менделеева.

Получение германия. Германий относится к числу сильно рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. Его содержание в земной коре составляет около $7 \cdot 10^{-4}$%, что примерно равно природным запасам таких распространенных металлов, как олово и свинец, и существенно превышает количество серебра, кадмия, ртути, сурьмы и ряда других элементов. Тем не менее, получение германия в элементарном виде вызывает большие затруднения. Минералы с большой концентрацией германия встречаются очень редко и не могут служить сырьем для производства полупроводников. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медносвинцовоцинковых руд.

В результате химической переработки исходного сырья образуется тетрахлорид германия, который представляет собой жидкость с невысокой (83°С) температурой кипения. Жидкость подвергают глубокой очистке, используя методы экстракции и ректификации, после чего

очищенный тетрахлорид путем гидролиза переводят в двуокись согласно реакции

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$$

Элементарный германий получают восстановлением двуокиси чистым водородом:

$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$$

Процесс водородного восстановления проводят в электрических печах при температуре 650—700°С с использованием графита в качестве тигельного материала. Заключительная стадия восстановительного процесса совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. Изготовленные таким способом поликристаллические слитки в дальнейшем подвергают зонной плавке для получения германия особой чистоты или используют в качестве исходного материала при выращивании легированных монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Физико-химические и электрические свойства. Чистый германий обладает металлическим блеском, характеризуется относительно высокими твердостью и хрупкостью. Подобно кремнию он кристаллизуется в структуре алмаза, элементарная ячейка которого содержит восемь атомов (см. рис. 1.7). Кристаллическую решетку типа решетки алмаза можно рассматривать как наложение двух кубических гранецентрированных решеток, сдвинутых друг относительно друга в направлении объемной диагонали на четверть ее длины. Каждый атом решетки находится в окружении четырех ближайших соседей, расположенных в вершинах правильного тетраэдра.

Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до температур выше 650°С он окисляется с образованием двуокиси GeO_2. В большинстве случаев образующаяся двуокись германия представляет собой смесь аморфной и гексагональной модификаций, которые обладают заметной растворимостью в воде. Из-за нестабильности свойств собственный окисел на поверхности германия, в отличие от собственного окисла кремния, не может служить надежной защитой материала при проведении процессов планарной технологии (фотолитографии и локальной диффузии).

При комнатной температуре германий не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активными растворителями германия в нормальных условиях является смесь азотной и плавиковой кислот, раствор перекиси водорода и травители, содержащие в своем составе окисляющие реагенты. При нагревании германий интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями.

Германий обладает относительно невысокой температурой плавления (936°С) и ничтожно малым давлением насыщенного пара при этой температуре. Отмеченное обстоятельство существенно упрощает технику кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов. Даже в расплавленном состоянии германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать

Таблица 5.2. **Основные свойства германия, кремния и селена гексагональной модификации**

Свойства	Германий	Кремний	Селен
Период решетки × 10, нм	5,66	5,42	4,36
Плотность при 20°C, Мг/м³	5,3	2,3	4,8
Температурный коэффициент линейного расширения (0—100°С), $К^{-1}$	$6\cdot10^{-3}$	$4,2\cdot10^{-6}$	$25\cdot10^{-6}$
Удельная теплопроводность Вт/(м·К)	55	80	3
Удельная теплоемкость (0 — 100°С), Дж/(кг·К)	333	710	330
Температура плавления, °С	936	1414	220
Теплота плавления, Дж/кг	$4,1\cdot10^{5}$	$1,6\cdot10^{6}$	$6,4\cdot10^{4}$
Коэффициент поверхностного натяжения при температуре плавления, Н/м	0,6	0,72	0,1
Собственное удельное сопротивление при температуре 20°С, Ом·м	0,47	$2\cdot10^{3}$	—
Собственная концентрация носителей заряда, $м^{-3}$	$2,5\cdot10^{19}$	10^{16}	—
Ширина запрещенной зоны, эВ:			
при 0 К	0,746	1,165	2,5
при 300 К	0,665	1,12	2,0
Подвижность электронов, м²/(В·с)	0,39	0,14	—
Подвижность дырок, м²/(В·с)	0,19	0,05	$0,2\cdot10^{-4}$
Работа выхода электронов, эВ	4,8	4,3	2,85
Первый ионизационный потенциал, В	8,1	8,14	9,75
Диэлектрическая проницаемость	16	12,5	6,3

их в качестве тиглей и лодочек при проведении металлургических процессов. Жидкий германий обладает способностью интенсивно поглощать водород, предельная растворимость которого в твердой фазе не превышает, однако, $4\cdot10^{24}$ $м^{-3}$, причем водород является электрически нейтральной примесью.

Основные физические свойства германия приведены в табл. 5.2. Ширина запрещенной зоны германия при температуре выше 200 К изменяется по линейному закону (прямая *а* на рис. 4.17):

$$\Delta Э = 0,782 - 3,9\cdot10^{-4}T \text{ (эВ)}.$$

Экстраполированное значение 0,782 эВ не следует отождествлять с шириной запрещенной зоны при абсолютном нуле, поскольку при низких температурах нарушается линейность зависимости $\Delta Э(T)$. В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм.

При комнатной температуре подвижность электронов примерно в два раза превышает подвижность дырок. Однако при изменении температуры это соотношение не остается неизменным.

Для изготовления полупроводниковых приборов применяют германий с определенными добавками электрически активных примесей. Процесс введения примесей в основной материал называют легированием. В качестве доноров и акцепторов наиболее часто используют

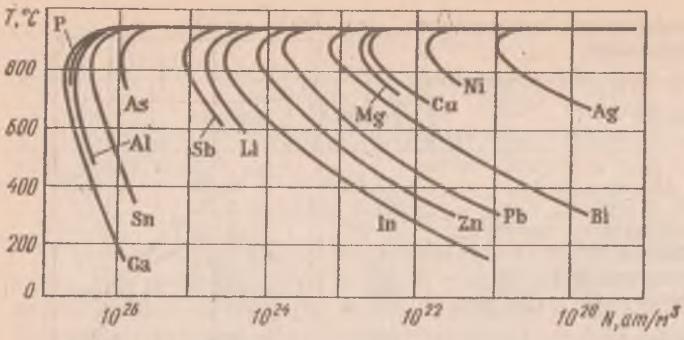


Рис. 5.2. Температурные зависимости растворимости примесей в германии

соответственно элементы V и III групп Периодической системы. Эти примеси создают мелкие уровни в запрещенной зоне с энергией ионизации порядка 0,01 эВ. Более сложным поведением характеризуются примеси элементов I, II, VI, VII и VIII групп. При введении в решетку германия атомы большинства из этих элементов проявляют свойства многозарядовых центров, т. е. создают несколько достаточно глубоких уровней в запрещенной зоне, что обусловлено сильными различиями в валентностях атомов примеси и основы.

Все перечисленные элементы образуют с германием твердые растворы с весьма ограниченной растворимостью (доли атомного процента). На рис. 5.2 показаны температурные зависимости растворимости ряда примесей в германии.

Как видно, все кривые имеют однотипный характер с максимумом растворимости в области температур 800—875°C. При этом растворимость примесей элементов, образующих глубокие уровни, существенно меньше растворимости простых (т. е. однозарядных) доноров и акцепторов.

Влияние примесей, создающих глубокие уровни, относительно слабо сказывается на электрической проводимости германия. Вместе с тем, несмотря на низкую растворимость, они могут играть важную роль в процессах рекомбинации и фотопроводимости.

Мелкие доноры и акцепторы при температуре выше 90 K полностью ионизированы, поэтому в нормальных условиях концентрация носителей заряда в германии определяется концентрацией примеси.

На рис. 5.3 приведены зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка. На рисунке видны области температур, в которых проявляются собственная и примесная электропроводности германия. При большом содержании примесей (кривая *4*) получается вырожденный полупроводник.

В слаболегированном германии в достаточно широком диапазоне температур наблюдается положительный температурный коэффициент удельного сопротивления, т. е. уменьшение проводимости при нагре-

вании, что обусловлено снижением подвижности носителей заряда за счет усиливающегося их рассеяния на тепловых колебаниях узлов решетки.

Температура, при которой начинает проявляться собственная электропроводность, зависит от концентрации легирующей примеси. Так, при содержании мелких доноров $8 \cdot 10^{19}$ м$^{-3}$ собственная электропроводность возникает при 50°С, а если концентрация доноров составляет $7 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$, то для появления собственной электропроводности германий необходимо нагреть выше 200°С.

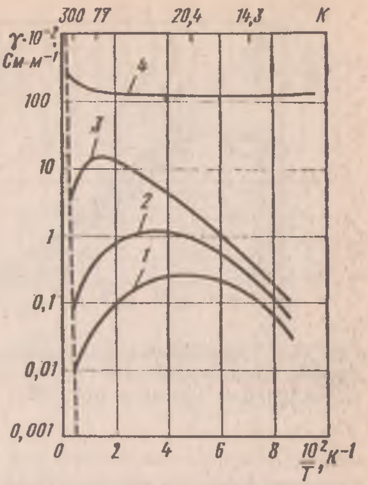


Рис. 5.3. Зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры. Штриховой линией показана собственная проводимость. Концентрация примеси мышьяка:

1 — $8 \cdot 10^{16}$ м$^{-3}$; *2* — $8 \cdot 10^{18}$ м$^{-3}$; *3* — $7 \cdot 10^{21}$ м$^{-3}$; *4* — $8 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$

Чтобы электропроводность германия была собственной при комнатной температуре, его следует очистить до содержания примесей не более 10^{19} м$^{-3}$, т. е. на один миллиард атомов германия должно быть не более одного атома примеси, если считать, что в 1 м^3 твердого тела находится около 10^{28} атомов.

Практический интерес представляет зависимость удельного сопротивления германия от концентрации примесных атомов (доноров или акцепторов). Эта зависимость, установленная экспериментальным путем, показана на рис. 5.4. Она используется при расчетах количества легирующей примеси, необходимой для выращивания монокристаллов германия с требуемым удельным сопротивлением. Ввиду того, что при комнатной температуре мелкие доноры и акцепторы полностью ионизированы, для удельного сопротивления в области примесной электропроводности справедливо выражение $\rho = 1/(eN_{\text{пр}}\mu)$, где $N_{\text{пр}}$ — концентрация примесных атомов (доноров или акцепторов).

При невысокой концентрации примеси (менее 10^{21} м$^{-1}$), когда ее влияние еще не сказывается на изменении подвижности носителей заряда, зависимость $\lg\rho = -\lg(e\mu) - \lg N_{\text{пр}}$ носит линейный характер (прямая *а* на рис. 5.4). Линейность нарушается в области более сильного легирования, что является следствием уменьшения подвижности носителей заряда при увеличении содержания примесей в полупроводнике. Концентрационная зависимость подвижности электронов и дырок в германии приведена на рис. 5.5. Если концентрация примесных атомов превышает 10^{22} м$^{-3}$, то рассеяние на ионизированных примесях начинает играть существенную роль даже при комнатной температуре. При одинаковой степени легирования подвижность дырок в материале *р*-типа всегда меньше подвижности электронов в материале *n*-типа. Поэтому зависимость удельного сопротивления от концентра-

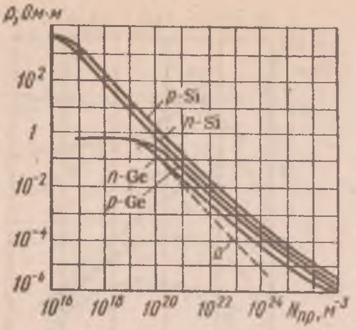


Рис. 5.4. Зависимость удельного сопротивления кремния и германия от концентрации примеси при 20°С

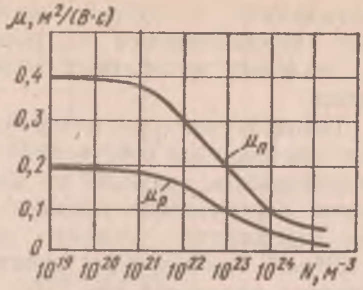


Рис. 5.5. Зависимость подвижности основных носителей заряда в германии от концентрации легирующей примеси

ции легирующих примесей для германия *p*-типа идет выше, чем аналогичная зависимость для германия *n*-типа (см. рис. 5.4). При концентрациях примесей менее 10^{19} м$^{-3}$ удельное сопротивление германия определяется собственной электропроводностью.

В технологии изготовления микроэлектронных структур весьма распространенным процессом является диффузия электрически активных примесей в полупроводник. Ускоренная диффузия некоторых примесей может приводить к необратимым изменениям характеристик полупроводниковых приборов в процессе их эксплуатации. Диффузионные процессы в германии изучены достаточно подробно. Сведения о скорости диффузии различных примесей в германии систематизированы на рис. 5.6. Обращает на себя внимание различие в значениях коэффициентов диффузии элементов *III—V* групп и элементов *I* и *VIII* групп таблицы Д. И. Менделеева. Последние имеют коэффициенты диффузии на 5—6 порядков выше.

Между коэффициентами диффузии и растворимостью примесей в германии существует определенная взаимосвязь: чем больше растворимость (чем шире область существования твердого раствора полупроводник — примесь), тем меньше коэффициент диффузии, и наоборот (ср. рис. 5.2 и 5.6). Физическая сущность такой корреляции вытекает из кинетики теплового движения дефектов в кристаллах. Чем менее устойчиво состояние, тем выше скорость диффузии. В случае высокой растворимости примесные атомы проникают в кристаллическую решетку в основном по вакансиям. Если же атомы растворяемого элемента не могут замещать узлы решетки или не могут удержаться там вследствие слабой химической связи, то диффузия идет по междуузлиям. Этот механизм характеризуется большой скоростью диффузии. В то же время в междуузельном пространстве может разместиться небольшое число атомов, что обусловливает малую растворимость.

Поскольку в германии полезные примеси *III* и *V* групп, специально вводимые в полупроводник для придания ему необходимых свойств, диффундируют очень медленно, а некоторые нежелательные примеси

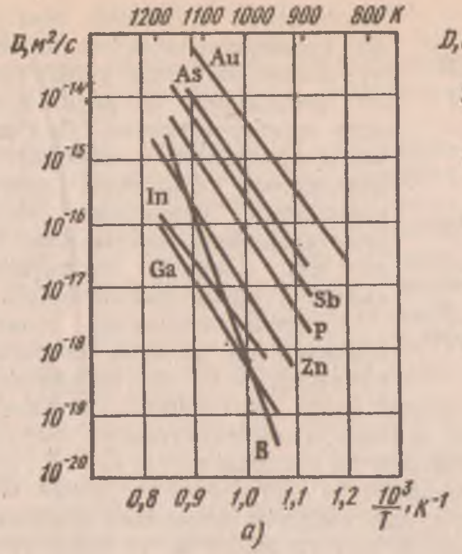


Рис. 5.6. Зависимости коэффициентов диффузии различных примесей в германии от температуры:

а — медленно диффундирующие примеси; *б* — быстро диффундирующие примеси

(особенно медь) диффундируют быстро, то при термообработке германия надо принимать меры, исключающие проникновение вредных примесей.

Термообработка германия может приводить к существенному изменению его электрических свойств. Так, если образец *n*-типа нагреть до температуры выше 550°С, выдержать некоторое время, а затем быстро охладить (закалить), то можно наблюдать изменение типа электропроводности полупроводника. Аналогичная термообработка германия *p*-типа приводит к снижению удельного сопротивления без обращения типа электропроводности. Отжиг закаленных образцов при температуре 500—550°С восстанавливает не только тип электропроводности, но и первоначальное значение удельного сопротивления. Изменение свойств при закалке образцов связывают с образованием в них так называемых термоакцепторов, обусловленных дефектами структуры.

Плавление германия сопровождается резким изменением его электрических свойств. В расплавленном состоянии германий имеет удельное сопротивление ($\rho_ж = 6{,}5\cdot 10^{-7}$ Ом·м), близкое к удельному сопротивлению жидких металлов, например ртути. Благодаря этому облегчается индукционный разогрев германия токами высокой частоты при проведении процессов металлургической очистки и выращивания монокристаллов.

Очистка и выращивание монокристаллов. Воспроизводимость характеристик полупроводниковых приборов во многом зависит от структурного совершенства исходных кристаллов и содержания в них

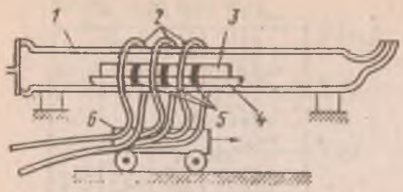


Рис. 5.7. Схема устройства для зонной плавки:

1 — кварцевая труба; *2* — витки контура высокочастотного генератора; *3* — слиток очищаемого германия; *4* — графитовая лодочка; *5* — зоны плавления (зачернены) в плоскости витков; *6* — перемещающаяся каретка, на которой укреплены витки

посторонних примесей. Материалы, прошедшие химическую очистку, далеко не всегда удовлетворяют требованиям полупроводникового приборостроения. Для получения кристаллов с минимальным количеством остаточных примесей используют различные методы кристаллизационной очистки. Среди них наиболее эффективным является метод *зонной плавки*.

Кристаллизационная очистка основана на явлении сегрегации примесей, т. е. их неодинаковой растворимости в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии. Отношение концентраций примеси в контактирующих твердой и жидкой фазах называют коэффициентом распределения: $k_0 = N_{\text{т в}}/N_{\text{ж}}$.

Численное значение k_0 определяется диаграммой состояния полупроводник — примесь. При этом, если введение примесного компонента понижает температуру плавления чистого вещества, то коэффициент распределения примеси меньше единицы. На практике подобный случай наиболее распространен. В частности, в германии и кремнии подавляющее большинство примесей имеют коэффициенты распределения намного меньше единицы. Поэтому в процессе направленной кристаллизации они эффективно оттесняются межфазной границей в объем расплава.

Процесс зонной очистки германия проводится в атмосфере водорода, инертных газов или смеси водорода и инертных газов. Подвергаемый очистке слиток *3* обычно помещают в графитовую лодочку *4*, заключенную в кварцевую трубу *1*, по которой непрерывно проходит защитный газ (рис. 5.7). С помощью индуктора *2*, питаемого от высокочастотного генератора, получают узкую расплавленную зону *5* шириной 40—50 мм, которую с помощью подвижной каретки *6* медленно перемещают вдоль образца (со скоростью 50—100 мкм/с). Длина слитка доходит до 1000 мм и более . Требуемая степень чистоты достигается после 5—8 последовательных проходов расплавленной зоны в одном направлении. При большем числе проходов улучшения очистки не наблюдается, так как эффект оттеснения примесей перекрывается поступлением их в расплав из лодочки и окружающей атмосферы в количествах, возрастающих пропорционально времени контакта. Для ускорения процесса очистки по длине слитка создают не одну, а сразу несколько расплавленных зон. В этом случае один проход нагревателя эквивалентен сразу нескольким циклам очистки.

Расплавленная зона может быть получена также при разогреве слитка с помощью электронной бомбардировки, подводом теплоты от нагревательных элементов и др.

В ходе зонной плавки все примеси, имеющие коэффициент распределения меньше единицы, преимущественно захватываются жидкой зоной и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обре-

зается по окончании процесса очистки. Контроль качества слитков после зонной плавки осуществляется измерением удельного сопротивления материала (см. рис. 5.4).

Наиболее совершенные монокристаллы германия выращивают *методом вытягивания из расплава*. Для расплавления используют германий, тщательно очищенный от примесей. Схема установки для выращивания кристаллов показана на рис. 5.8. Рабочим объемом служит герметичная водоохлаждаемая стальная камера, внутри которой создается вакуум порядка 10^{-4} Па, или защитная газовая среда (из водорода или аргона высокой чистоты). Нагрев тигля наиболее часто осуществляется разрезным графитовым нагревателем электросопротивления, имеющим форму корзинки. Система графитовых экранов обеспечивает заданное распределение температуры в зоне кристаллизации. При постепенном опускании штока в расплав медленно вводится монокристаллическая затравка, которая может быть ориентирована в желательном кристаллографическом направлении. Затравка выдерживается в расплаве, пока не оплавится с поверхности. Когда это достигнуто, затравку, вращая, начинают медленно поднимать. За затравкой тянется жидкий столбик расплава, удерживаемый поверхностным натяжением. Попадая в область низких температур над поверхностью тигля, расплав затвердевает, образуя одно целое с затравкой.

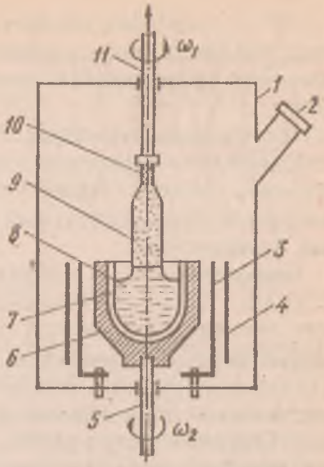


Рис. 5.8. Схема установки для вытягивания монокристаллов из расплава:

1 — рабочая камера; *2* — смотровое окно; *3* — нагреватель электросопротивления или высокочастотный индуктор; *4* — тепловые экраны; *5* — шток для вращения тигля; *6* — графитовый тигель; *7* — кварцевый вкладыш; *8* — расплав; *9* — растущий монокристалл; *10* — затравка; *11* — шток для крепления затравки

Скорость вытягивания может изменяться в пределах 10^{-5}—10^{-4} м/с. Диаметр вытягиваемого слитка можно по желанию изменять несколько понижая (для увеличения диаметра) или повышая (для уменьшения диаметра) температуру расплава.

Чтобы получить монокристаллы постоянного диаметра по всей длине, температура расплава должна поддерживаться постоянной с точностью до десятых долей градуса. Этим способом получают монокристаллы германия диаметром до 100 мм, а иногда и более.

Процесс вытягивания монокристаллов сопровождается их одновременным легированием. Легирующие примеси в строго контролируемых количествах вводятся непосредственно в расплав. Для получения германия *n*-типа в качестве донорной добавки обычно используют сурьму, а для выращивания кристаллов германия *p*-типа в расплав вводят галлий. С учетом этого промышленные монокристаллы электронного и дырочного германия маркируются соответственно как ГЭС

и ГДГ с числовым индексом, характеризующим значение удельного сопротивления, выражаемого в Ом·см. Выбор указанных легирующих примесей определяется лишь технологическими удобствами их введения.

Применение германия. На основе германия выпускается широкая номенклатура приборов самого различного назначения и, в первую очередь, диодов и транзисторов. Особенно широкое распространение получили выпрямительные плоскостные диоды и сплавные биполярные транзисторы.

Выпрямительные плоскостные диоды рассчитаны на прямые токи от 0,3 до 1000 А при падении напряжения не более 0,5 В. Недостатком германиевых диодов являются невысокие допустимые обратные напряжения. Германиевые транзисторы могут быть низкочастотными и высокочастотными, мощными и маломощными. Нанесение пленочной изоляции из SiO_2 позволяет изготавливать германиевые транзисторы по планарной технологии.

Германий используется также для создания лавинно-пролетных и туннельных диодов, варикапов, точечных высокочастотных, импульсных и СВЧ-диодов. В импульсных диодах для достижения высокой скорости переключения требуется материал с малым временем жизни неравновесных носителей заряда. Этому требованию удовлетворяет германий, легированный золотом. Примеси золота создают в германии эффективные центры рекомбинации.

Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов.

Оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счетчиков ядерных частиц. Рабочий диапазон температур германиевых приборов $-60 \div +70$°C. Невысокий верхний предел рабочей температуры является существенным недостатком германия.

§ 5.3. КРЕМНИЙ

В противоположность германию, кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29,5% (по массе). По распространенности кремний занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния SiO_2. Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т. е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний нашел широкое

применение лишь во второй половине текущего столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Получение кремния. Исходным сырьем при получении кремния является природная двуокись (кремнезем), из которой кремний восстанавливают углеродсодержащим материалом в электрических печах. Технический кремний представляет собой мелкокристаллический спек, содержащий около 1% примесей.

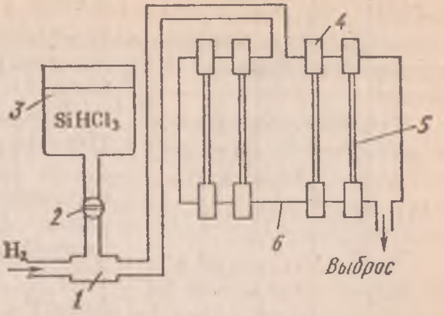


Рис. 5.9. Схема процесса получения поликристаллического кремния водородным восстановлением хлорсилана:
1 — испаритель-смеситель; 2 — дозатор; 3 — емкость с чистым хлорсиланом; 4 — водоохлаждаемые токопроводы; 5 — кремниевые стержни-затравки; 6 — камера восстановления

Технология получения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции: 1) превращение технического кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено; 2) очистка соединения физическими и химическими методами; 3) восстановление соединения с выделением чистого кремния; 4) окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

В полупроводниковом производстве наибольшее распространение получил метод водородного восстановления трихлорсилана $SiHCl_3$. Последний получают обработкой измельченного технического кремния сухим хлористым водородом при температуре 300—400°С:

$$Si + 3HCl \rightleftarrows SiHCl_3 + H_2$$

Трихлорсилан представляет собой жидкость с температурой кипения 32°С. Поэтому он легко очищается методами экстракции, адсорбции и ректификации.

Процесс водородного восстановления кремния осуществляется по схеме, изображенной на рис. 5.9. Пары очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на специальных токопроводах расположены тонкие стержни-затравки из чистого кремния. Эти стержни нагреваются при пропускании по ним электрического тока до температуры 1200—1300°С. Осаждение выделяющегося кремния на затравках позволяет получать чистые поликристаллические стержни необходимого диаметра.

Физико-химические и электрические свойства. Кремний кристаллизуется в структуре алмаза с несколько меньшим, чем у германия, периодом идентичности кристаллической решетки. Меньшие, чем у германия, расстояния между атомами в решетке обусловливают более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, более широкую запрещенную зону.

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной температуре является относительно инертным веществом. Он нераст-

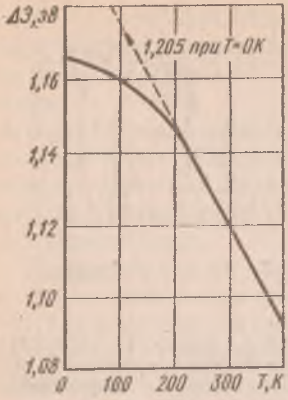


Рис. 5.10. Зависимость ширины запрещенной зоны кремния от температуры

ворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах.

Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900°С. Выше этой температуры он начинает интенсивно окисляться с образованием двуокиси SiO_2. При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах 1100—1300°С способен непосредственно соединяться с азотом с образованием нитрида Si_3N_4. Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения — силициды.

Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью. Поэтому возникают большие трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее чистые материалы (кварц и графит), из которых обычно изготавливают лодочки и тигли, при высоких температурах взаимодействуют с кремнием. В результате реакции кремния с углеродом образуется карбид кремния SiC — очень устойчивое химическое соединение с полупроводниковыми свойствами.

Основные физические свойства кремния систематизированы в табл. 5.2. На рис. 5.10 показано изменение ширины запрещенной зоны кремния в зависимости от температуры. Выше 250 К справедливо линейное приближение

$$\Delta Э = 1{,}205 - 2{,}84 \cdot 10^{-4} T \text{ (эВ)}.$$

При переходе от германия к кремнию край собственного оптического поглощения сдвигается ближе к видимой области спектра. В нормальных условиях чистый кремний прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,1 мкм.

Благодаря более широкой запрещенной зоне собственное удельное сопротивление кремния на три с лишним порядка превосходит собственное сопротивление германия. Однако для наблюдения собственной электропроводности при комнатной температуре содержание остаточных примесей в кремнии не должно превышать 10^{16} м$^{-3}$ (см. рис. 5.4). Используемые методы очистки полупроводников не позволяют добиться столь высокой степени чистоты.

Поведение примесей в кремнии подчиняется в основном тем же закономерностям, что и в германии. Атомы элементов III и V групп Периодической системы, являясь соответственно акцепторами и донорами, создают мелкие уровни в запрещенной зоне. Однако из-за меньшей диэлектрической проницаемости и большей эффективной массы носи-

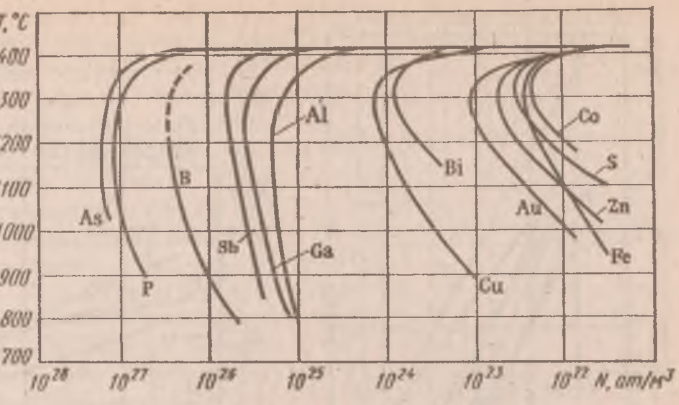


Рис. 5.11 Температурные зависимости растворимости примесей в кремнии

телей заряда энергия ионизации мелких доноров и акцепторов в кремнии существенно больше, чем в германии, и для большинства примесей составляет около 0,05 эВ. Тем не менее, и в этом случае комнатная температура соответствует области истощения примесей.

Примеси элементов I, II, VI и VII групп вносят глубокие уровни в запрещенную зону и сильно ограничивают время жизни неравновесных носителей заряда. По сравнению с германием кремний обладает более высокой предельной растворимостью мелких доноров и меньшей растворимостью акцепторов (рис. 5.11). При этом большинство примесей имеет максимум растворимости при температурах 1200—1300°С.

В планарной технологии кремниевых приборов одним из основных методов легирования полупроводниковых пластин и создания *p-n*-переходов является диффузия электрически активных примесей. Сведения о коэффициентах диффузии различных примесей в кремнии приведены на рис. 5.12.

Как видно из рис. 5.12, *а*, в кремнии все мелкие доноры, за исключением фосфора, диффундируют значительно медленнее мелких акцепторов. В то же время в германии наблюдаются иные закономерности: скорость диффузии элементов V группы (доноров) почти на два порядка выше, чем элементов III группы (акцепторов). Некоторые примесные элементы, такие, например, как золото и цинк, диффундируют в кремнии быстрее, чем в германии, хотя прочность связи в кремнии значительно выше, нежели в германии. Такое несоответствие между коэффициентами диффузии некоторых примесей в кремнии и германии обусловлено различиями в состоянии вакансий, лимитирующих диффузионные процессы. Вакансии в кристаллической решетке кремния и германия являются акцепторами и создают глубокие энергетические уровни. В германии акцепторный уровень вакансии располагается в нижней половине запрещенной зоны, а в кремнии — в верхней половине. Поэтому при сравнимых температурах в германии оказывается бо́льшая концентрация заряженных вакансий. Это и отражается на

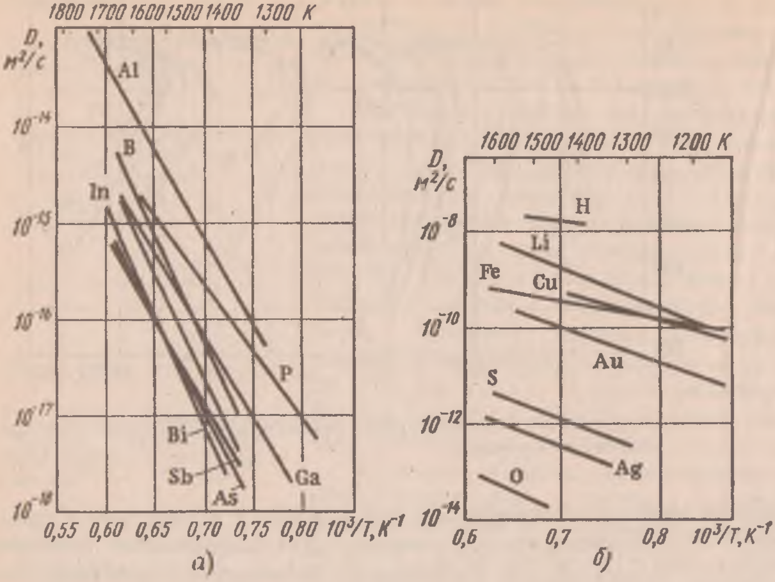


Рис. 5.12. Температурные зависимости коэффициентов диффузии различных примесей в кремнии:

а — медленно диффундирующие примеси; *б* — быстро диффундирующие примеси

диффузии примесей, которая для элементов III и V групп происходит путем последовательного перемещения по вакансиям. В германии имеет место кулоновское взаимодействие между заряженными примесями и заряженными вакансиями. Обладающие положительным зарядом ионизированные доноры притягиваются к отрицательно заряженным вакансиям (ионизированные акцепторы), что облегчает перемещение примесей по кристаллу. Отрицательно заряженные ионизированные акцепторные примеси отталкиваются от вакансий, и это затрудняет перемещение акцепторных примесей.

В кремнии большинство вакансий находится в нейтральном состоянии, поэтому кулоновское взаимодействие между ними и примесными ионами отсутствует. Более высокая скорость диффузии акцепторов обусловлена более сильным отличием их атомных радиусов от размеров атомов кремния.

Рис. 5.4 и 5.13, *а* и *б* иллюстрируют влияние концентрации электрически активных примесей на удельное сопротивление и подвижность носителей заряда в кремнии. Как и в германии, рассеяние носителей заряда на ионизированных примесях играет существенную роль при комнатной температуре, если содержание легирующей примеси превосходит 10^{22} м$^{-3}$. В чистых кристаллах кремния подвижность электронов примерно в три раза превышает подвижность дырок. Уменьшение подвижности носителей заряда при увеличении степени легирования кристаллов является причиной нелинейной зависимости удельной прово-

димости от концентрации легирующих примесей. Низкая подвижность носителей заряда и ограниченная растворимость примесей затрудняют получение монокристаллов кремния с удельным сопротивлением менее 10^{-5} Ом·м. При содержании примесных атомов более 10^{25} м$^{-3}$ в полупроводнике возможно образование различных комплексов и микровыделений второй фазы, что сопровождается изменением электрической активности примесей. Это выражается в несоответствии концентрации носителей заряда концентрации введенных доноров и акцепторов.

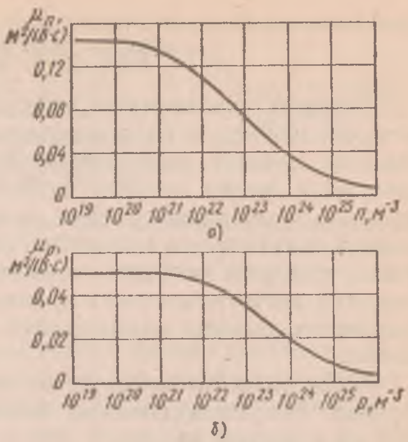


Рис. 5.13. Зависимость подвижности основных носителей заряда в кремнии от концентрации электронов и дырок

Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10%) и скачкообразным уменьшением удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное сопротивление порядка 10^{-4} Ом·м и ведет себя подобно жидким металлам, т. е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.

Выращивание монокристаллов. В отличие от германия основная очистка кремния от примесей осуществляется химическими методами. Кристаллизационные методы имеют целью превратить поликристаллический кремний, полученный химическим путем, в монокристаллы с определенными электрофизическими свойствами. Объемные монокристаллы кремния выращивают методами вытягивания из расплава и бестигельной зонной плавки. Первый метод применяется, как правило, для получения крупных монокристаллов с относительно небольшим удельным сопротивлением (менее 2,5 Ом·м). Второй метод используется для получения высокоомных монокристаллов кремния (с удельным сопротивлением до 200 Ом·м) с малым содержанием остаточных примесей, особенно кислорода.

Вытягивание монокристаллов из расплава производится на установке, схема которой показана на рис. 5.8. Поликристаллический кремний, прошедший химическую очистку, помещают в тигель из оптического кварцевого стекла.

Разогрев тигля осуществляется индукционным путем или с помощью графитовых нагревателей сопротивления. Во избежание деформации тигля, вызываемой размягчением кварцевого стекла, его помещают в графитовый стакан, который одновременно способствует выравниванию теплового поля. Вытягивание производят со скоростью 20—40 мкм/с в атмосфере инертного газа или в вакууме. Главным недостатком этого метода является загрязнение кристаллов кислородом. Источником кислорода служит кварцевый тигель, кото-

рый взаимодействует с расплавом в соответствии с реакцией

$$SiO_{2\,(тв)} + Si_{(ж)} \rightarrow 2SiO_{(газ)}$$

Скорость растворения кварца зависит от скорости испарения летучей моноокиси Si с поверхности расплава. Растворение кварца в жидком кремнии вызывает не только насыщение расплава кислородом, но и вводит примеси, присутствующие в кварцевом стекле. Как правило, кристаллы кремния, полученные вытягиванием из расплава, содержат кислород в концентрации 10^{23}—10^{24} ат/м^3. В качестве легирующих примесей наиболее часто используют фосфор и бор, обладающие высокой растворимостью в кремнии. Такие кристаллы электронного и дырочного кремния маркируются символами КЭФ и КДБ соответственно.

Методом вытягивания из расплава в промышленных условиях получают бездислокационные монокристаллы кремния диаметром до 150 мм и длиной до одного метра с широким диапазоном номиналов удельного сопротивления.

Вертикальная бестигельная зонная плавка обеспечивает возможность кристаллизационной очистки кремния и получение кремния с малым содержанием кислорода и большим временем жизни неосновных носителей заряда (до нескольких тысяч микросекунд). В этом методе узкая расплавленная зона удерживается между твердыми частями слитка за счет сил поверхностного натяжения (рис. 5.14). Малая плотность и большой коэффициент поверхностного натяжения жидкого кремния обеспечивают устойчивость расплавленной зоны требуемой высоты, при которой фронт кристаллизации имел бы плоскую форму. На стабильность зоны оказывает влияние и направление ее движения относительно проплавляемой заготовки. Установлено, что наибольшая устойчивость расплавленной зоны обеспечивается при ее движении по кристаллу снизу вверх. Расплавление слитков осуществляют с помощью высокочастотного индуктора. По ряду соображений для индукционного нагрева используют генераторы, работающие на частоте 5 МГц. Высокочастотный нагрев позволяет проводить процесс бестигельной зонной плавки и в вакууме, и в атмосфере защитных газов.

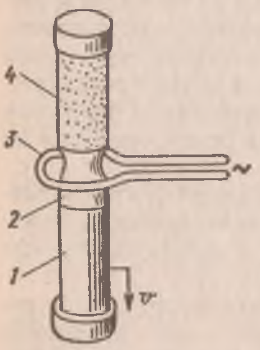


Рис. 5.14. Схема бестигельной зонной плавки:

1 — монокристалл; 2 — расплавленная зона; 3 — индуктор; 4 — поликристаллический стержень

При плавке в вакууме наряду с оттеснением примеси в жидкую фазу происходит их испарение из расплава. Поэтому эффективная очистка от кислорода достигается даже после одного прохода жидкой зоны в вакууме. Плавка в водороде используется в тех случаях, когда проводится легирование из газовой фазы (водород служит газом-носителем). В течение всего процесса бестигельной зонной плавки верхняя и нижняя части кристалла вращаются в разные стороны со скоростью около 30 об/мин.

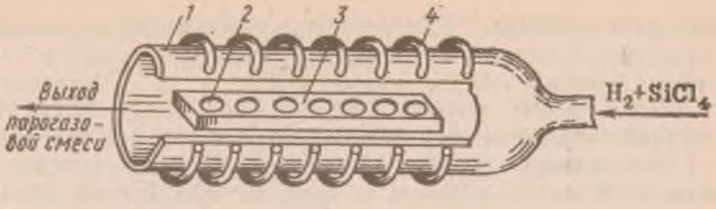


Рис. 5.15. Схема реактора для эпитаксиального наращивания кремния:

1 — корпус реактора; *2* — подложки; *3* — графитовая подставка; *4* — высокочастотный индуктор

Методом вертикальной бестигельной зонной плавки получают однородные кристаллы кремния диаметром 30—60 мм, а усовершенствованные варианты метода позволяют увеличить диаметр кристаллизуемых слитков до 100 мм.

Эпитаксия кремния. В планарной технологии кремниевых приборов и интегральных микросхем важную роль играют процессы эпитаксиального осаждения тонких слоев. Термин «эпитаксия» означает ориентированное наращивание одного кристаллического вещества на поверхности другого кристалла, служащего подложкой. Наиболее распространенный вариант промышленной технологии получения кремниевых эпитаксиальных слоев базируется на процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния в соответствии с реакцией:

$$SiCl_{4\,(газ)} + 2H_{2\,(газ)} \rightleftarrows Si_{(тв)} + 4HCl_{(газ)} \qquad (5.1)$$

Реакция протекает в кварцевых реакторах или температурах порядка 1200°С. Подложками служат монокристаллические пластины кремния, вырезаемые из слитков и подвергаемые механической и химической полировке. Подложки размещаются на графитовой подставке, нагреваемой токами высокой частоты (рис. 5.15). Перед началом осаждения подложки подвергаются газовому травлению непосредственно в реакторе путем добавления паров HCl в поток газа-носителя. Травление, происходящее по обратимой реакции (5.1), позволяет получить чистую неокисленную поверхность полупроводника. Скорость роста регулируется соотношением газовых потоков реагентов и температурой. В оптимальных режимах она составляет 15—20 нм/с. На практике используют слои толщиной от 2 до 20 мкм. Легирование слоев осуществляют из паров соединений, содержащих примесные элементы (например, PCl_3, BBr_3, AsH_3 и т. п.).

Относительно невысокие рабочие температуры и малые скорости кристаллизации обусловливают высокую чистоту и структурное совершенство осаждаемых эпитаксиальных слоев. Эпитаксиальное выращивание структур с *p-n*-переходами получило широкое распространение для изоляции элементов интегральных микросхем областью объемного заряда, протяженность которой возрастает при подаче обратного смещения на *p-n*-переход.

В ряде случаев при изготовлении интегральных микросхем эпитаксиальные слои кремния осаждают на монокристаллические диэлект-

рические подложки. В качестве материала таких подложек используют различные вещества: сапфир (Al_2O_3), шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$), окись бериллия (BeO), кварц (SiO_2) и др. Эпитаксия кремния на диэлектрических подложках открывает возможности создания интегральных микросхем с практически идеальной изоляцией элементов.

Поверхность кремния. Поверхность полупроводника, не защищенная должным образом от внешних воздействий, обычно имеет нестабильные свойства. Адсорбция различных примесей на поверхности сопровождается образованием дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника. Перераспределение носителей заряда между объемными и поверхностными состояниями может существенно повлиять на электрические свойства приповерхностной области (вплоть до образования слоя с электропроводностью противоположного типа). Поверхность кремния после любой очистки при непродолжительном контакте с воздухом покрывается пленкой окисла, толщина которого колеблется в пределах 1—5 нм. Образование тонкой окисной пленки еще более усложняет картину энергетических уровней, поскольку поверхностные состояния могут находиться не только в полупроводнике, но и в окисле. Во многих случаях поверхностные явления оказывают на характеристики приборов более сильное влияние, чем физические свойства объема полупроводника. Это обусловливает применение различных пассивирующих покрытий, защищающих поверхность полупроводника и сформированные в нем *p-n*-переходы от воздействия окружающей среды. В кремниевых приборах в качестве пассивирующего покрытия наиболее широко используются пленки SiO_2. Для надежной защиты поверхности полупроводника требуются достаточно толстые окисные слои, получаемые специальным выращиванием. Одновременно такие слои выполняют функции маскирующего покрытия при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем методами фотолитографии и избирательной диффузии примесей.

Наиболее часто окисные пленки на поверхности кремния выращивают методом термического окисления. Процесс окисления проводят при температуре 1100—1300°C в атмосфере чистого кислорода или паров воды. На рис. 5.16 приведены зависимости толщины образующегося слоя окисла от времени для различных условий термического окисления кремния. Окисел, выращенный в атмосфере чистого осушенного кислорода, имеет более совершенную структуру. На практике выращивают слои толщиной 0,2—1,2 мкм. Более толстые слои, как правило, имеют трещины.

Слои, получаемые термическим окислением, характеризуются стеклообразным состоянием и по своим свойствам очень близки к плавленому кварцу. Они легко поддаются травлению в водных растворах плавиковой кислоты.

Слой термического окисла обладает способностью защищать полупроводник от диффузионного проникновения из внешней среды ряда электрически активных примесей. Маскирующие свойства окисла SiO_2 используются при проведении процессов локальной диффузии примесей в заданную область монокристаллической пластины кремния че-

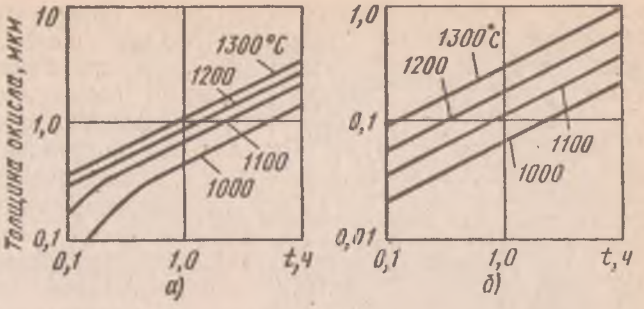


Рис. 5.16. Зависимости толщины слоя окисла SiO_2 от времени окисления кремния при различных температурах:
а — в водяном паре; *б* — в чистом кислороде

рез специальные окна, вскрытые в слое окисла. Если примеси сравнительно свободно диффундируют через слой SiO_2, то по отношению к этим примесям окисел кремния будет обладать плохой маскирующей способностью. Из простых акцепторов только бор обладает относительно малым коэффициентом диффузии в окисле. С этим связано практически исключительное использование бора при создании областей *р*-типа в кремниевых планарных приборах. Галлий диффундирует в окисле примерно в 400 раз быстрее, чем в кремнии. Еще быстрее проникает сквозь SiO_2 алюминий. Простые доноры (фосфор, мышьяк, сурьма) медленно диффундируют через SiO_2, и окисел может эффективно маскировать кремний от проникновения этих примесей. Наиболее широко в планарной технологии используется фосфор. Это объясняется тем, что он имеет в кремнии более высокий коэффициент диффузии, чем мышьяк и сурьма, и более высокую, чем у сурьмы, предельную растворимость.

На рис. 5.17 приведены данные о способности окисла SiO_2 эффективно маскировать кремний от диффузии фосфора и бора. Из рис. 5.17, *а* видно, что при диффузии фосфора слой SiO_2 толщиной

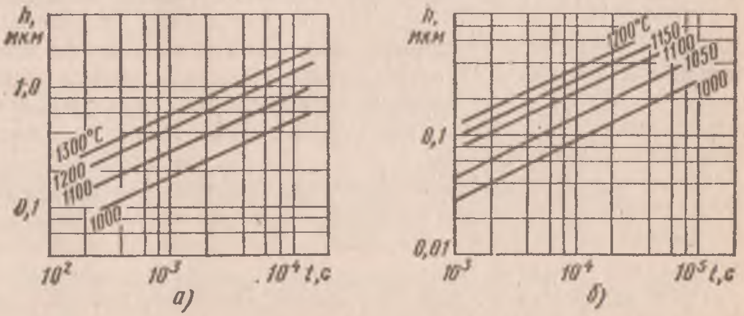


Рис. 5.17. Зависимость толщины окисла SiO_2, необходимого для маскирования кремния, от времени диффузии для различных температур:
а — при диффузии фосфора; *б* — при диффузии бора

0,6 мкм может эффективно защищать кремний при 1100°С в течение примерно 1 ч, а при диффузии бора для этого достаточно слоя SiO_2 толщиной несколько больше 0,1 мкм.

Еще лучшими защитными и диэлектрическими свойствами обладают пленки нитрида кремния Si_3N_4. Даже очень тонкие слои нитрида кремния, толщиной порядка 0,1 мкм, при температурах 1100—1200°С непроницаемы для большинства донорных и акцепторных примесей, используемых при диффузионном легировании кремния. Пригодные для практического использования слои Si_3N_4 чаще всего осаждают с помощью реакции азотирования силана аммиаком при температурах 700—1100°С:

$$3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2 \qquad (5.2)$$

Наиболее простой метод получения нитрида путем непосредственной реакции азота с кремнием в отличие от термического окисления не нашел практического применения из-за очень низкой скорости реакции нитрирования и высоких рабочих температур.

Для использования в технологии планарных приборов и интегральных микросхем желательно получать аморфные слои, так как это способствует уменьшению механических напряжений на границе раздела с подложкой и снижает вероятность появления дефектов типа щелей и трещин, образующихся на границах раздела между зернами в слое, имеющем кристаллическую структуру. При получении нитрида по реакции (5.2) слои всегда аморфны, если температура кремниевой подложки не превышает 900°С.

Поликристаллический кремний. При изготовлении больших интегральных микросхем все большее распространение получает метод, основанный на использовании поликристаллического кремния. Особенность метода заключается в том, что на поверхность кремниевых пластин, покрытых диэлектрической пленкой SiO_2, осаждается слой поликристаллического кремния, который может выполнять функции резистора, межсоединений, а также контактных областей к эмиттеру и коллектору транзистора. Чаще всего осаждение проводят по способу термического разложения силана SiH_4. Силановый способ позволяет получить плотную мелкозернистую структуру слоя при относительно невысоких температурах (700—1000°С).

Нелегированные пленки поликристаллического кремния обычно характеризуются содержанием остаточных примесей 10^{18}—10^{20} $м^{-3}$ и удельным сопротивлением 10^4—10^6 Ом·м, что на несколько порядков превосходит удельное сопротивление нелегированного монокристаллического кремния. Более высокое сопротивление поликристаллического материала обусловлено влиянием границ между отдельными зернами.

Высокоомный поликристаллический кремний в сочетании с окисным слоем из SiO_2 используется для создания надежной диэлектрической изоляции между элементами интегральных микросхем. В структуре, показанной на рис. 5.18,*б*, отдельные области монокристаллического кремния вкраплены в поликристаллическую основу и отделены друг от друга пленкой окисла. Подобные планарные структуры формируют

на монокристаллической подложке (рис. 5.18,*а*), которую впоследствии удаляют путем сошлифовки.

Для создания токопроводящих пленочных шин и пленочных резисторов используют легированные слои поликристаллического кремния с удельным поверхностным сопротивлением $R_{\square} = 20 \div 60$ Ом. Легирование слоев осуществляют либо одновременно с их осаждением, либо в процессе последующей диффузии. В отличие от монокристаллов кремния поликристаллические слои в нормальных условиях характеризуются отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления. При изготовлении больших интегральных микросхем межсоединения из поликристаллического кремния обеспечивают ряд технологических преимуществ по сравнению с металлизацией поверхности алюминием. Их реализация позволяет резко повысить плотность элементов и быстродействие больших интегральных схем.

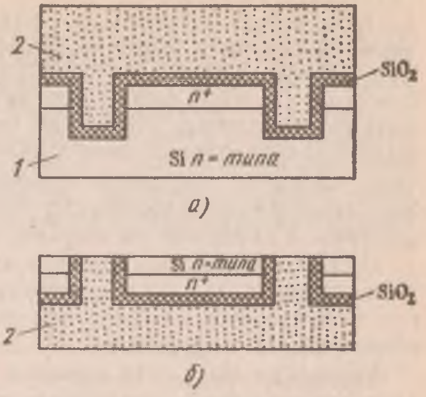


Рис. 5.18. Изоляция элементов интегральной микросхемы с помощью поликристаллического кремния:

1 — исходная монокристаллическая подложка; 2 — поликристаллический слой

Применение кремния. Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем. Освоение планарной технологии кремниевых приборов вызвало качественный скачок в полупроводниковом производстве. Полупроводниковые интегральные микросхемы, отличающиеся очень малыми размерами и сложной конфигурацией активных областей, нашли особенно широкое применение в приемно-усилительной аппаратуре и вычислительной технике.

Несмотря на интенсивное развитие интегральной микроэлектроники, в общем объеме выпуска полупроводниковых изделий значительную долю составляют кремниевые дискретные приборы. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью. Рабочие частоты планарных транзисторов достигают 10 ГГц.

Кремниевые выпрямительные плоскостные диоды могут выдерживать обратные напряжения до 1500 В и пропускать ток в прямом направлении до 1500 А, существенно превосходя по этим параметрам германиевые диоды.

Из кремния изготавливают большинство стабилитронов и тиристоров. Кремниевые стабилитроны в зависимости от степени легирования материала имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В.

Широкое применение в технике нашли кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов (0,3—1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Кремниевые фотоэлементы, служащие для преобразования солнечной энергии в электрическую, получили название солнечных батарей. Они используются в системах энергоснабжения космических аппаратов. Их коэффициент полезного действия в большинстве случаев составляет 10—12%.

Подобно германию, кремний используется для изготовления детекторов ядерных излучений, датчиков Холла и тензодатчиков. В последних используется сильная зависимость удельного сопротивления от механических деформаций.

Благодаря тому, что кремний имеет более широкую запрещенную зону, чем германий, кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает 180—200°С.

§ 5.4. КАРБИД КРЕМНИЯ

Карбид кремния SiC является единственным бинарным соединением, образованным полупроводниковыми элементами IV группы Периодической таблицы. В природе этот материал встречается крайне редко и в ограниченных количествах.

По типу химической связи карбид кремния относится к ковалентным кристаллам. Доля ионной связи, обусловленная некоторым различием в электроотрицательностях атомов Si и С, не превышает 10—12%. Следствием сильных химических связей между атомами кремния и углерода является очень высокая химическая и температурная стабильность SiC, а также высокая твердость.

Технический карбид кремния изготавливают в электрических печах при восстановлении двуокиси кремния (кварцевого песка) углеродом:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

До температуры 2000°С образуется кубическая β-модификация SiC (постоянная решетки $a_0 \approx 4{,}359$ Å), при более высокой температуре — гексагональные α-модификации (межатомные расстояния Si—C почти такие же). При температуре свыше 2600—2700°С карбид кремния возгоняется.

В печи образуются сросшиеся пакеты кристаллов SiC, называемые друзами. Большинство кристаллов в друзах имеет незначительные размеры, однако, встречаются и кристаллы, имеющие площадь до 1,5—2 см^2. Из друз путем дробления получают порошок карбида кремния. Кристаллы карбида кремния полупроводниковой чистоты получают методом возгонки в печах с графитовыми нагревателями и экранами. Процесс кристаллизации проводят в атмосфере аргона при температуре 2400—2600°С. Получаемые кристаллы обычно имеют пластинчатую форму с размером в поперечнике порядка 1 см и характеризуются концентрацией остаточных примесей на уровне 10^{22} м$^{-3}$.

Гексагональная модификация SiC состоит из множества политипов, т. е. кристаллических структур, отличающихся порядком расположения атомов. *Политипизм* α-SiC обусловлен различной ориентацией одного слоя одноименных атомов относительно другого, хотя во всех политипах сохраняется одинаковый ближний порядок, т. е. каждый атом кремния в кристаллической решетке находится в тетраэдрическом окружении атомов углерода, и наоборот. В настоящее время известно более 100 различных политипов SiC. Электрофизические свойства наиболее распространенных политипов карбида кремния систематизированы в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Электрофизические свойства основных политипов карбида кремния (T=300 К)

Модификация	β-SiC	α-SiC			
Символ политипа	3C	15*R*	6*H*	4*H*	2*H*
Период решетки × 10, нм	4,359	3,073 (*a*) 37,3(*c*)	3,081 15,12	3,076 10,05	— —
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Подвижность электронов, $м^2/(В \cdot с)$	0,1	0,05	0,033	0,07	—
Подвижность дырок, $м^2/(В \cdot с)$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Как видно из табл. 5.3, у различных политипов довольно существенно различаются значения ширины запрещенной зоны и подвижности электронов. Вариация основных электрофизических свойств в различных политипах SiC позволяет рассматривать карбид кремния как группу полупроводниковых материалов, имеющих одинаковый химический состав.

Управление политипизмом SiC представляет собой очень сложную технологическую задачу. Воспроизведение того или иного политипа зависит от многих факторов и, в первую очередь, от температуры и скорости роста, состава кристаллизационной среды, типа легирующих примесей и др. На практике при выращивании кристаллов SiC из газовой фазы наиболее легко воспроизводится политип 6*H*.

В противоположность электрофизическим свойствам, физико-механические и химические свойства кристаллов карбида кремния слабо зависят от структуры политипа. Карбид кремния является одним из наиболее твердых веществ (твердость по минералогической шкале 9,5). Он устойчив против окисления до температур свыше 1400°С. При комнатной температуре карбид кремния не взаимодействует ни с какими кислотами. При нагревании он растворяется в расплавах щелочей, а также реагирует с ортофосфорной кислотой и смесью (HNO_3 + HF).

Электропроводность кристаллов SiC при нормальной температуре примесная. Тип электропроводности и окраска кристаллов карбида

кремния зависят от инородных примесей или определяются избытком атомов Si или C над стехиометрическим составом. Чистый карбид кремния стехиометрического состава бесцветен.

Примеси элементов V группы (N, P, As, Sb, Bi) и железа в карбиде кремния дают зеленую окраску и электропроводность *n*-типа, элементы II (Ca, Mg) и III групп (B, Al, Ga, In) — голубую и фиолетовую окраску (в толстых слоях — черную) и электропроводность *p*-типа. Избыток Si приводит к электронной электропроводности SiC, а избыток C — к дырочной. Собственная электропроводность карбида кремния наблюдается, начиная с температуры примерно 1400°C. Удельная проводимость порошкообразного карбида кремния зависит от удельной проводимости зерен исходного материала, их размера, степени сжатия порошка, напряженности электрического поля и температуры.

Замечательной особенностью карбида кремния является его *способность к люминесценции* в видимой области спектра. Используя различные политипы, а также изменяя примесный состав монокристаллов, в карбиде кремния можно в принципе получить люминесценцию с любым цветом излучения — от красного до фиолетового. Это свойство карбида кремния используется для создания светодиодов, т. е. источников излучения, работающих на принципе инжекционной электролюминесценции (см. § 4.6). Основой светодиода является *p-n*-переход, который формируют в процессе диффузии примесей или осаждением эпитаксиальных слоев из газовой фазы. Диффузию проводят при температурах 1800—2000°C в замкнутых рабочих объемах при равновесном давлении пара SiC, которое создается за счет испарения порошкообразной засыпки.

Наиболее широкое распространение получили светодиоды желтого излучения, получаемые диффузией бора в карбид кремния *n*-типа, легированный азотом. К недостаткам SiC-светодиодов относится невысокая эффективность преобразования электрической энергии в световую. Существенным их преимуществом является стабильность характеристик, практически полное отсутствие деградации (необратимого ухудшения свойств). Это позволяет использовать светодиоды из карбида кремния в качестве световых эталонов и опорных источников света в измерительных устройствах. На рис. 5.19 показано влияние оптически активных примесей на смещение спектра электролюминесценции SiC-светодиодов, изготовленных на основе наиболее распространенного политипа 6*H*.

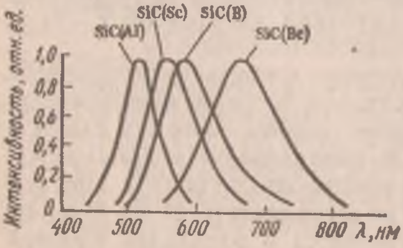


Рис. 5.19. Спектры электролюминесценции карбида кремния политипа 6*H*, легированного различными примесями

Представляет практический интерес применение карбида кремния для изготовления мощных выпрямительных диодов, высокотемпературных тензорезисторов, счетчиков частиц высокой энергии, которые способны работать в химически агрессивных средах. Показа-

ны возможности использования карбида кремния для создания полевых транзисторов с хорошими частотными свойствами, СВЧ-диодов, термисторов и некоторых других приборов.

На основе порошкообразного карбида кремния, скрепленного связующим материалом, изготавливают варисторы (нелинейные полупроводниковые резисторы), высокотемпературные нагреватели, волноводные поглотители. Варисторы применяют в системах автоматики, вычислительной технике, электроприборостроении для стабилизации токов и напряжения, защиты схем от перенапряжения, регулирования и преобразования сигналов. Благодаря высокой твердости карбид кремния используется для механической обработки различных материалов.

§ 5.5. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{III}B^{V}$

Кристаллическая структура и химическая связь. Соединения $A^{III}B^{V}$ являются ближайшими электронными аналогами кремния и германия. Они образуются в результате взаимодействия элементов III-*б* подгруппы Периодической таблицы (бора, алюминия, галлия, индия) с элементами V-*б* подгруппы (азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой). Висмут и таллий не образуют соединений рассматриваемого ряда. Соединения $A^{III}B^{V}$ принято классифицировать по металлоидному элементу. Соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды.

За исключением нитридов все соединения $A^{III}B^{V}$ кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа (*сфалерит*) (см. рис. 5.20). Для нитридов характерна структура гексагонального типа (*вюрцит*). В решетке того и другого типов каждый атом элемента III группы находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов элемента V группы и наоборот. Структура сфалерита в отличие от структуры алмаза не имеет центра симметрии. Эта особенность приводит к различию в свойствах поверхностей (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, целиком сложенных из разноименных атомов. Различное поведение граней (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ проявляется при травлении, окислении и при выращивании кристаллов.

Рис. 5.20. Сфалеритная структура соединений типа $A^{III}B^{V}$: черные кружки — атомы A^{III}; белые — атомы B^{V}

Для соединений $A^{III}B^{V}$ характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной. Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов A^{III} и B^{V}, а четвертая связь осуществляется неподеленной парой валентных электронов атомов B^{V}. На рис. 5.21 такие электроны изображены крупными точками. Образование этой связи соответствует энергетически выгодному переходу электронов от атома B^{V} в энергетическое

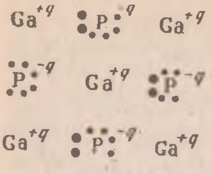


Рис. 5.21. Схема химических связей в соединениях $A^{III}B^{V}$ на примере фосфида галлия

состояние, общее для донора (атомов B^{V}) и акцептора (атома A^{III}). В каждой ковалентной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью, т. е. электронные облака стянуты к узлам решетки, где находятся атомы B^{V}. Благодаря такой поляризации связей атомы A^{III} приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы B^{V} — отрицательный. Величина этого эффективного заряда ($\pm q$) определяет степень ионности соединения, которая закономерно изменяется при переходе от одного соединения к другому в соответствии с положением химических элементов в Периодической таблице Д. И. Менделеева.

Физико-химические и электрические свойства. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^{V}$ образуют гомологический ряд, в котором на-

Таблица 5.4. **Некоторые свойства полупроводниковых соединений типа** $A^{III}B^{V}$ ($T=300$ K)

Соединение	Период решетки ×10, нм	Плотность, Мг/м³	Температура плавления, °C	Твердость по минералогической шкале	Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha_l \cdot 10^6$, K^{-1}	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность электронов, м²/(В·с)	Подвижность дырок, м²/(В·с)	Показатель преломления при $h\nu = \Delta Э$	Низкочастотная диэлектрическая проницаемость
$BN_{(куб.)}$	3,615	3,49	3000	10	—	6,0	—		2,1	7,1
AlN	3,110 (a) 4,975 (c)	3,28	2400	7	6,1	5,88	—	—	2,2	9,1
GaN	3,186 (a) 5,176 (c)	6,11	1700	—	5,65	3,40	0,03	—	2,4	12,2
InN	3,540 (a) 5,704 (c)	6,91	1100	—	—	1,95	—	—	2,9	—
AlP	5,463	2,37	2000	5,5	4,2	2,45	0,008	0,003	3,0	9,8
GaP	5,451	4,07	1467	5	5,9	2,26	0,019	0,012	3,45	11,1
InP	5,869	4,78	1070	—	4,6	1,35	0,46	0,015	3,45	12,4
AlAs	5,661	3,60	1770	5	5,2	2,16	0,028	—	3,2	10,1
GaAs	5,653	5,32	1238	4,5	6,4	1,43	0,95	0,045	3,65	13,1
InAs	6,058	5,67	942	4	5,3	0,36	3,3	0,046	3,52	14,6
AlSb	6,136	4,28	1060	4,8	4,2	1,58	0,02	0,055	3,4	14,4
GaSb	6,096	5,65	710	4,5	6,2	0,72	0,4	0,14	3,8	15,7
InSb	6,479	5,78	525	3,8	4,9	0,18	7,8	0,075	4,0	17,7

блюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов. Эти закономерности можно проследить с помощью табл. 5.4.

Диаграммы состояния систем A^{III}—B^{V} имеют однотипный эвтектический характер (рис. 5.22). Полиморфизма не наблюдается вплоть до точки плавления. В большинстве случаев эвтектика вырождена в сторону легкоплавкого компонента. Точки плавления лежат выше соответствующих температур плавления элементов, из которых состоит соединение, за исключением антимонида индия, температура плавления которого (525°C) лежит между температурой плавления сурьмы (630°C) и индия (157°C).

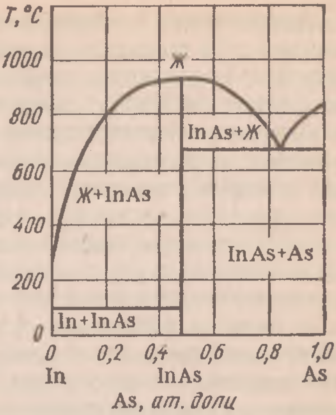


Рис. 5.22. Диаграмма состояния системы индий — мышьяк

За исключением антимонидов, все соединения $A^{III}B^{V}$ разлагаются при нагревании, причем разложение происходит по схеме:

$$A^{III}B^{V} \rightarrow A^{III}_{(ж)} + \frac{1}{2}B^{V}_{2\,(газ)}$$

Равновесное давление насыщенного пара, состоящего практически из молекул компонента B^{V}, растет с повышением температуры и в точке плавления достигает значений 10^4—10^5 Па для арсенидов и 10^6—10^7 Па — для фосфидов.

Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и атомных масс, входящих в соединение элементов (рис. 5.23). Это объясняется более сильным размытием «электронных облаков» ковалентных связей по мере движения вниз по Периодической таблице, благодаря чему усиливается металлический характер связи. Одновременно с ослаблением ковалентных химических связей снижаются температура плавления и твердость материала, т. е. полупроводник становится более пластичным, приближается по своим механическим свойствам к металлам.

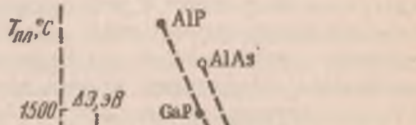


Рис. 5.23. Зависимости температуры плавления (пунктирные кривые), ширины запрещенной зоны и подвижности электронов соединений $A^{III}B^{V}$ от суммарного атомного номера

Подвижность носителей заряда в полупроводниках $A^{III}B^{V}$ ограничивается в основном рассеянием электронов и дырок на оптических тепловых колебаниях решетки, под которыми следует понимать противофазное смещение соседних атомов. Поскольку атомы A^{III} и B^{V} обладают некоторым ионным зарядом, то их противофазное смещение приводит к появлению дипольного момента, являющегося эффективным центром рассеяния электронов и дырок. Чем больше разность электроотрицательностей элементов, образующих соединение, тем сильнее выражена ионная составляющая химической связи. Соответственно возрастает рассеяние на оптических колебаниях и уменьшается подвижность носителей заряда.

В ряду ковалентных полупроводников подвижность электронов растет при переходе от алмаза к кремнию и далее к германию, т. е. приближенно можно считать, что подвижность носителей заряда увеличивается с ростом атомной массы. Аналогичная зависимость, более отчетливо выраженная для электронов, чем для дырок, имеет место и в соединениях $A^{III}B^{V}$ (рис. 5.23). Увеличение атомной массы компонентов ведет к уменьшению амплитуды тепловых колебаний атомов, что, в свою очередь приводит к уменьшению рассеяния носителей заряда на этих колебаниях. А так как в том же направлении происходит ослабление ионной составляющей связи, то подвижность носителей заряда резко возрастает. Среди всех полупроводников антимонид индия обладает рекордно высокой подвижностью электронов. Абслютное значение подвижности электронов для большинства соединений существенно превышает подвижность дырок. Исключение составляет только антимонид алюминия, у которого подвижность дырок почти в три раза превышает подвижность электронов.

Вследствие большого различия в значениях подвижностей электронов и дырок в InSb, InAs, InP и GaAs их собственное удельное сопротивление практически полностью определяется движением электроронов. При фиксированной температуре минимальная удельная проводимость в этих материалах наблюдается у образцов *p*-типа в области смешанной электропроводности (см. рис. 4.11).

Примеси и дефекты структуры. Большинство соединений $A^{III}B^{V}$ характеризуется незначительными отклонениями от стехиометрического состава, поэтому они относительно просты по механизму легирования, в них легко формируются электронно-дырочные переходы. Как правило, введение избытка одного из компонентов в среду кристаллизации не сказывается существенно на электрофизических свойствах материала. Исключение составляют нитриды, в которых возникают трудности с инверсией типа электропроводности. В частности, нитрид галлия независимо от условий получения кристаллов всегда проявляет электропроводность *n*-типа.

Примеси замещения в кристаллической решетке соединений $A^{III}B^{V}$ распределяются таким образом, чтобы не возникало центров с большим избыточным зарядом. Поэтому примеси элементов II группы — Be, Mg, Zn и Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке $A^{III}B^{V}$ узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами, благодаря меньшей валентности по сравнению

с валентностью замещаемых атомов. В то же время примеси элементов VI группы — S, Se, Te — всегда располагаются в узлах B^V и играют роль доноров. Более сложным характером отличается поведение примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении атомов одной из двух подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать как узлы A^{III}, так и B^V, проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов.

В большинстве случаев атомы примесей элементов IV группы локализуются в одной из подрешеток. Например, в антимониде индия кремний и германий замещают только атомы сурьмы и являются акцепторами, а в арсениде индия замещают индий и являются только донорами. Однако в некоторых соединениях наблюдается амфотерное поведение этих примесей. Так, в арсениде и фосфиде галлия наблюдается парное вхождение атомов кремния и германия в кристаллическую решетку соединения с одновременным замещением узлов A^{III}и B^V. В зависимости от степени легирования, температуры роста и состава кристаллизационной среды имеет место преимущественное вхождение этих примесей в ту или иную подрешетку.

Примеси элементов III-б и V-б подгрупп обычно замещают соответственно атомы A^{III} и B^V в решетке соединения, образуя нейтральные центры. Растворимость этих элементов в большинстве случаев столь велика, что удается получать кристаллы твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni и т. п.) создают в полупроводниках $A^{III}B^V$ глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Легирование арсенида галлия железом или хромом используется для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением (до 10^7 Ом·м). Такой материал называют полуизолирующим.

В полупроводниках с высокой подвижностью электронов (InSb, InAs, GaAs) энергия ионизации мелких доноров (S, Se, Te, Sn) составляет лишь всего от одной до нескольких тысячных долей электрон-вольта.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках $A^{III}B^V$ является его зависимость от давления паров летучего компонента группы B^V, которое определяет концентрацию дефектов в решетке. Для получения воспроизводимых результатов диффузию большей частью проводят в запаянной кварцевой ампуле, в которую кроме легирующего компонента помещают навеску фосфора или мышьяка. Установлено, что в арсениде галлия с ростом давления паров мышьяка коэффициент диффузии акцепторных примесей уменьшается, а донорных увеличивается. Это связано с тем, что с ростом давления мышьяка уменьшается концентрация вакансий мышьяка в кристаллической решетке и увеличивается концентрация вакансий галлия. Соответственно смещается равновесие между количеством примесных атомов,

находящихся в узлах и междуузлиях. Аналогичные закономерности имеют место и в других полупроводниках типа $A^{III}B^{V}$.

Доноры в соединениях типа $A^{III}B^{V}$ характеризуются крайне низкими значениями коэффициентов диффузии. Чтобы проникновение доноров достигло измеримых размеров, необходимы высокая температура (в пределах 200—300°С от точки плавления основного вещества) и продолжительное время диффузии. Это приводит к нарушению (эрозии) поверхности из-за переноса летучего элемента V группы под влиянием небольших градиентов температуры внутри ампулы. Кроме того, диффузия таких доноров, как S, Se и Te, осложняется образованием на поверхности полупроводника слоя сложного фазового состава (химических соединений типа Ga_2S_3).

На практике при формировании *p-n*-структур используется лишь диффузия цинка, который является акцепторной примесью и обладает достаточно высокой растворимостью в полупроводниках типа $A^{III}B^{V}$. Температурная зависимость коэффициента диффузии (в см²/с) цинка в арсениде галлия определяется выражением

$$D_{Zn} = 15 \exp[-2{,}49 \text{ эВ}/(kT)].$$

Чтобы снизить поверхностную концентрацию акцепторов, диффузию цинка в GaAs часто проводят через тонкий слой SiO_2, наносимый на поверхность пластин. Для диффузии цинка в GaP в качестве источника легирующей примеси с успехом применяют ZnP_2, который помещают в ампулу вместе с пластинами фосфида галлия.

Большими коэффициентами диффузии в полупроводниках типа $A^{III}B^{V}$ обладают элементы I группы, особенно медь. Малая энергия активации процесса диффузии этих примесей указывает на междуузельный механизм их миграции в кристаллической решетке соединения.

Рекомбинация носителей заряда. Ценным свойством многих полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Для генерации излучения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ. Из соединений типа $A^{III}B^{V}$, освоенных в технологическом отношении, этому условию удовлетворяют фосфид галлия GaP и нитрид галлия GaN. Материалы с более узкой запрещенной зоной способны эффективно излучать в инфракрасной области. К их числу относится, в частности, арсенид галлия, имеющий $\Delta Э = 1{,}43$ эВ. Излучение фотонов в GaAs происходит в результате прямой межзонной рекомбинации электронов и дырок. Эффективная люминесценция в GaN и GaP возникает лишь при введении специальных примесей. Так, при легировании нитрида галлия цинком в зависимости от концентрации последнего можно получить рекомбинационное излучение в желтой, зеленой или голубой областях спектра. В фосфиде галлия наиболее интенсивная люминесценция обусловлена рекомбинацией с участием изоэлектронных ловушек. Роль таких ловушек играют атомы азота или нейтральные комплексы Zn — O. Последние образуются в том случае, когда атомы цинка (мелкого акцептора) и кислорода (глубокого донора) занимают соседние узлы в

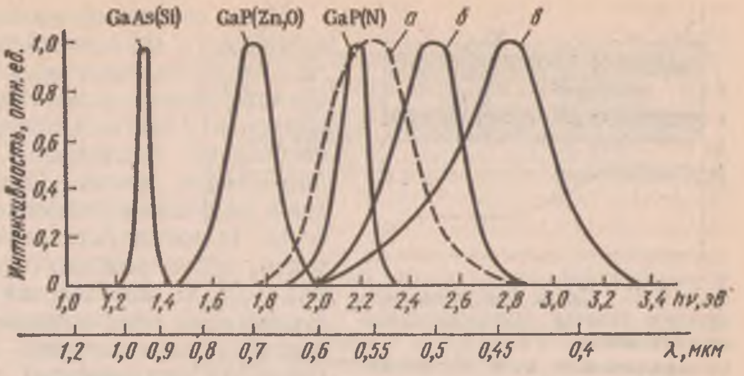


Рис. 5.24. Спектры рекомбинационного излучения полупроводников типа $A^{III}B^{V}$, легированных различными примесями ($T = 300$ K):

а — функция спектральной чувствительности глаза для дневного зрения; *б* — спектр электролюминесценции GaN(Zn), $N_{Zn} = 10^{26}$ м$^{-3}$; *в* — спектр электролюминесценции GaN(Zn), $N_{Zn} = 10^{25}$ м$^{-3}$

решетке GaP. Изоэлектронные ловушки азота вызывают люминесценцию фосфида галлия в зеленой области спектра, а комплексы Zn — O ответственны за красное излучение. Наибольший практический интерес представляет инжекционная электролюминесценция, возбуждаемая при прямом включении *p-n*-переходов. На рис. 5.24 показаны спектры излучения ряда полупроводников типа $A^{III}B^{V}$, легированных различными примесями. В нитриде галлия, в котором не удается создать *p-n*-переход, для возбуждения электролюминесценции используется эффект туннелирования электронов через область объемного заряда, расположенную вблизи контакта. Квантовый выход люминесценции (отношение числа излученных фотонов к числу рекомбинировавших пар носителей заряда) определяется соотношением скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации. В свою очередь, скорость безызлучательной рекомбинации зависит от количества остаточных примесей и дефектов структуры, особенно вакансий в подрешетке металлического компонента. Понижение температуры кристаллизации позволяет существенно уменьшить как степень загрязнения материала, так и концентрацию точечных дефектов структуры. Именно поэтому излучающие структуры изготавливают на основе эпитаксиальных слоев.

Получение монокристаллов и эпитаксиальных слоев. Технология получения полупроводниковых соединений отличается от технологии получения элементарных полупроводников наличием операции синтеза. При получении неразлагающихся соединений типа $A^{III}B^{V}$ (антимонидов) синтез осуществляют непосредственным сплавлением исходных компонентов, например, индия и сурьмы. Дальнейшие технологические операции (кристаллизационная очистка, легирование, выращивание монокристаллов) принципиально не отличаются от применяемых в технологии получения германия.

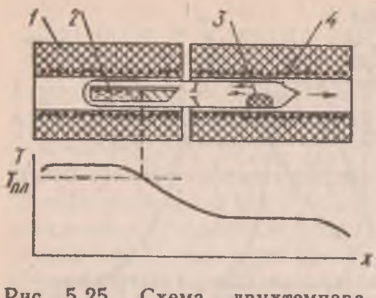


Рис. 5.25. Схема двухтемпературного синтеза разлагающихся соединений:

1 — нагревательный блок; *2* — контейнер с расплавом; *3* — конденсат летучего компонента; *4* — кварцевая ампула

При получении кристаллов разлагающихся соединений технологическое оборудование усложняется. Для предотвращения испарения летучего компонента синтез и кристаллизацию необходимо проводить в замкнутом нагреваемом объеме. Синтез арсенидов и фосфидов в большинстве случаев осуществляют двухтемпературным методом, схема которого показана на рис. 5.25. С помощью низкотемпературной зоны над расплавом создается давление пара летучего компонента (мышьяка или фосфора), равное давлению диссоциации соединения в точке плавления. Процесс синтеза заключается в растворении паров мышьяка или фосфора в расплаве исходного металла с последующим этапом направленной кристаллизации.

Наиболее эффективным методом выращивания монокристаллов разлагающихся соединений является вытягивание на затравку из-под слоя инертного флюса. Слой жидкого прозрачного флюса, находящегося под давлением инертного газа, обеспечивает полную герметизацию тигля и подавляет испарение летучего компонента из расплава (рис. 5.26). В качестве герметизирующей жидкости используют расплав борного ангидрида B_2O_3, обладающего низкой химической активностью и невысокой температурой размягчения. Толщина слоя флюса обычно составляет около 1 см.

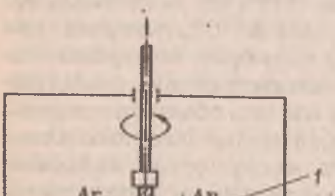


Рис. 5.26. Схема выращивания монокристаллов разлагающихся соединений методом вытягивания из-под слоя инертного флюса:

1 — вытягиваемый монокристалл; *2* — герметизирующий слой инертного флюса; *3* — тигель с расплавом; *4* — нагреватель с экраном

Монокристаллы, полученные вытягиванием из расплава, обладают недостаточно высокой химической чистотой, содержат значительное количество точечных дефектов структуры, которые являются эффективными рекомбинационными ловушками и обусловливают малое время жизни неравновесных носителей заряда. Поэтому большинство полупроводниковых приборов изготавливают на основе эпитаксиальных слоев, осаждаемых из жидкой или газовой фазы. В качестве подложек используют пластины, вырезанные из монокристаллических слитков в заданном кристаллографическом направлении. При проведении процессов жидкофазовой эпитак-

сии наиболее широкое распространение получил метод многокамерной лодочки. На рис. 5.27 показана одна из возможных конструкций лодочки — кассеты пенального типа. Обычно кассеты изготавливают из графита. В ячейках кассеты формируют насыщенные растворы (например, Ga—As) с легирующими примесями различных типов. Контактирование подложки с жидкой фазой обеспечивается перемещением графитового вкладыша. Осаждение слоев происходит при медленном охлаждении растворов в определенном интервале температур. Последовательное перемещение подложки от одной растворной ячейки к другой позволяет сформировать многослойную структуру. Эпитаксию можно проводить одновременно на нескольких подложках.

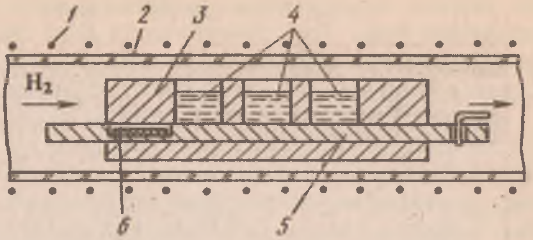


Рис. 5.27. Схема установки для эпитаксиального наращивания слоев из жидкой фазы:

1 — нагреватель; *2* — кварцевый реактор; *3* — графитовая кассета; *4* — ячейки с насыщенным раствором; *5* — графитовый вкладыш; *6* — подложка

Применение полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$. Многообразие свойств полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ обусловливает их широкое применение в приборах и устройствах различного технического назначения. Особый интерес к этой группе материалов был вызван потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приемниках излучения. *Инжекционные лазеры* и *светодиоды* на основе полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ характеризуются высокой эффективностью преобразования электрической энергии в электромагнитное излучение. Существенными преимуществами таких приборов являются малые габаритные размеры, простота конструкции, возможность внутренней модуляции излучения путем изменения управляющего напряжения, совместимость с элементами интегральных микросхем по рабочим параметрам и технологическим операциям.

Благодаря этому полупроводниковые лазеры и светодиоды с успехом используются в вычислительной, информационно-измерительной и оборонной технике, в космонавтике и технике связи, а также в бытовой аппаратуре. Арсенид галлия явился первым полупроводником, на котором в 1962 г. был создан инжекционный лазер, т. е. осуществлена генерация когерентного излучения с помощью *p-n*-перехода. Лазерный эффект возникает лишь в случае, если плотность тока через *p-n*-переход превышает некоторое пороговое значение.

Сопоставление эффективности люминесценции различных материалов показывает, что квантовый выход растет с увеличением длины волны. Поэтому, если зрительное восприятие информации не является обязательным, в устройствах оптоэлектроники используют в основном излучатели инфракрасного диапазона (арсенид галлия и твердые растворы на его основе). Внешний квантовый вход, как правило, значитель-

но меньше внутреннего, поскольку из-за высокого показателя преломления (табл. 5.4) значительная доля светового потока испытывает на поверхности кристалла полное внутреннее отражение. Для борьбы с ним в светодиодах используют согласующие оптические среды.

Большой набор значений ширины запрещенной зоны у полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ позволяет создавать на их основе различные виды фотоприемников, перекрывающих широкий диапазон спектра. Среди них наибольшее распространение получили *фотодиоды* и *фотоэлементы*. Арсенид галлия потенциально является одним из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях. Антимонид индия имеет важное техническое значение для изготовления приемников инфракрасного излучения, обладающих фоточувствительностью вплоть до $\lambda \approx 7$ мкм.

Разновидностью фотонных приемников излучения являются фотоэлектронные умножители, работающие на основе внешнего фотоэффекта. Полупроводники $A^{III}B^{V}$ позволяют создавать эффективные фотокатоды и эмиттеры вторичных электронов. Например, фотокатоды из арсенида галлия *p*-типа, активированного пленкой Cs_2O для снижения работы выхода электронов, обладают квантовым выходом в ближней инфракрасной области спектра на несколько порядков выше, чем у фотокатодов из традиционных материалов.

Токовая неустойчивость в сильных электрических полях, обусловленная междолинными переходами электронов, используется для создания генераторов СВЧ-колебаний (*генераторов Ганна*), работающих в диапазоне частот 10^9—10^{10} Гц. Кроме арсенида галлия перспективными материалами для этих целей являются InP, InAs и твердые растворы на их основе.

Арсенид галлия и антимонид индия применяются для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми диодами приборы из арсенида галлия характеризуются более высокой рабочей температурой, а диоды из InSb обладают лучшими частотными свойствами при низких температурах.

На основе узкозонных полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ (InSb, InAs), обладающих высокой подвижностью электронов, изготавливают магниторезисторы и преобразователи Холла.

Прогресс в технологии арсенида галлия, достигнутый за последнее десятилетие, открыл широкие перспективы применения этого материала для создания *полевых транзисторов* и быстродействующих интегральных микросхем. По сравнению с кремнием арсенид галлия является более сложным в технологическом плане материалом. На нем трудно вырастить стабильный собственный окисел, он не допускает диффузионного легирования донорными примесями. Разложение при высоких температурах создает трудности при проведении операций отжига. Однако совершенствование техники эпитаксии, освоение технологии ионного легирования, лазерного отжига, электронно-лучевой литографии, разработка новых методов осаждения защитных слоев позволяют реализовать возможности арсенида галлия в повышении степени интеграции и быстродействия интегральных микросхем.

§ 5.6. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^{V}$

Твердые растворы позволяют существенно расширить по сравнению с элементарными полупроводниками и полупроводниковыми соединениями набор электрофизических параметров, определяющих возможности применения материалов в конкретных полупроводниковых приборах.

Среди алмазоподобных полупроводников, в том числе соединений типа $A^{III}B^{V}$, распространены *твердые растворы замещения*. Необходимыми условиями образования твердых растворов являются кристаллохимическое подобие кристаллических решеток соединений-компонентов и близость их периодов идентичности. Наиболее хорошо изучены тройные твердые растворы, в которых замещение происходит лишь по узлам одной из подрешеток бинарного соединения (металлической или металлоидной). Состав таких твердых растворов принято характеризовать символами $A_xB_{1-x}C$ и AC_yD_{1-y}, где A и B обозначают элементы III группы, а C и D — элементы V группы. В формуле $A_xB_{1-x}C$ индекс x определяет мольную долю соединения AB в твердом растворе. Если твердые растворы существуют во всем диапазоне концентраций, то x может изменяться от 0 до 1. В тройных твердых растворах имеет место статистически неупорядоченное распределение атомов замещаемых компонентов по узлам соответствующей подрешетки. С изменением состава твердого раствора наблюдается линейное изменение периода кристаллической решетки. Эта закономерность известна в кристаллохимии как закон Вегарда. Она позволяет определять состав твердого раствора по измерениям периода решетки с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Как и в бинарных соединениях $A^{III}B^{V}$, в твердых растворах не наблюдается существенных отклонений от стехиометрии, поэтому они просты по механизму легирования. Теми же методами, что и в бинарных соединениях, в них могут быть получены электронно-дырочные переходы. Температурные изменения электрических параметров также принципиально не отличаются от соответствующих зависимостей для соединений-партнеров.

Особый интерес к твердым растворам обусловлен возможностью плавного управления шириной запрещенной зоны полупроводников путем изменения их компонентного состава. Возможные варианты этих зависимостей показаны на рис. 5.28. Как видно из рисунка, зависимость ширины запрещенной зоны от состава в некоторых системах твердых растворов ($Ga_xIn_{1-x}As$; InP_yAs_{1-y}) очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее, проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами. Конкретный характер зависимости во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, т. е. положением их энергетических долин в пространстве квазиимпульсов (k-пространстве) (см. § 4.8). В частности, излом зависимости $\Delta Э(x)$ наблюдается в тех системах твердых растворов, в которых исходные бинарные соединения имеют зонные структуры различных типов, т. е. различное расположение главных энергетических минимумов зоны проводимости в k-пространстве.

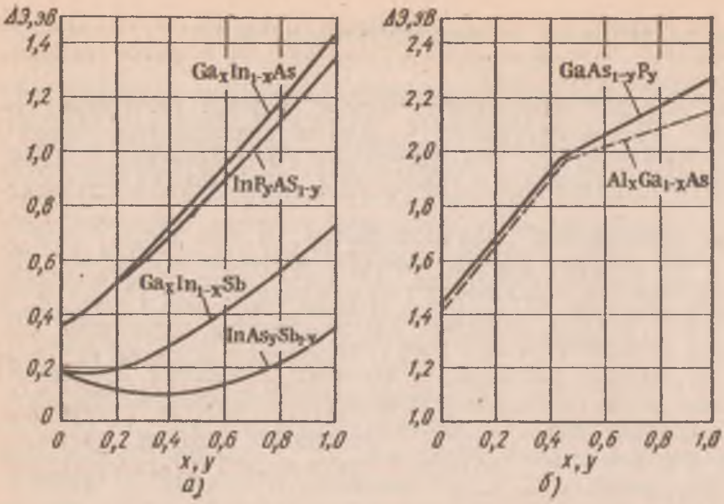


Рис. 5.28. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^{V}$ ($T = 300$ К):

а — соединения-партнеры имеют одинаковую зонную структуру; б — соединения-партнеры имеют различную зонную структуру

Подвижность носителей заряда в полупроводниковых твердых растворах в основном ограничивается теми же факторами, что и в бинарных соединениях. Подтверждением этому могут служить зависимости, показанные на рис. 5.29. Отсутствие экстремума в ходе кривых указывает на то, что в общем механизме рассеяния носителей заряда доля рассеяния на статистических неоднородностях структуры материала относительно мала. В противном случае должен был бы наблюдаться минимум подвижности носителей для твердых растворов с составом, близким к $x = 0{,}5$. Отмеченная закономерность в поведении носителей заряда отличает полупроводниковые твердые растворы от металлических сплавов, в которых рассеяние электронов на статистических неоднородностях структуры играет весьма существенную роль (см. § 2.5).

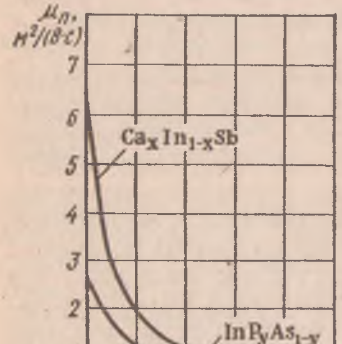


Рис. 5.29. Зависимость подвижности электронов в твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}Sb$ и InP_yAs_{1-y} от состава ($T = 300$ К)

Вместе с тем, как и в металлических сплавах, эффекты статистического разупорядочения в кристаллической решетке оказывают сильное влияние на удельную теплопроводность полупроводников, которая у твердых растворов оказывается заметно ниже, чем у бинарных

соединений. Например, у твердых растворов $GaAs_{0,5}P_{0,5}$ и $Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ значение удельной теплопроводности примерно на порядок меньше, чем у чистых кристаллов GaAs.

Изменение ширины запрещенной зоны у твердых растворов сопровождается соответствующим смещением спектров оптического поглощения и пропускания, люминесценции и фоточувствительности. С изменением состава твердого раствора изменяются значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления, происходит смещение примесных энергетических уровней. В ряде систем при определенном соотношении между компонентами можно получить качественно новое сочетание свойств. Так, в твердых растворах $GaAs_{1-y}P_y$ и $Al_xGa_{1-x}As$ (с x и y порядка 0,3 — 0,4) сочетаются достаточно широкая запрещенная зона ($\Delta Э > 1,7$ эВ) с высоким квантовым выходом межзонной излучательной рекомбинации. Такие материалы используют для создания эффективных электролюминесцентных источников красного излучения (светодиодов и лазеров). Твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P$ с $x = 0,5 \div 0,7$ обладают эффективной люминесценцией в желто-зеленой области спектра.

Получение однородных твердых растворов заданного состава представляет собой весьма трудную технологическую задачу. Обычными методами кристаллизации из расплава в лучшем случае удается получать однородные поликристаллические слитки. Монокристаллические слои твердых растворов, используемых в приборных структурах, осаждают исключительно методами эпитаксии. Эпитаксию твердых растворов $GaAs_{1-y}P_y$ осуществляют на подложках GaAs или GaP с помощью химических реакций, протекающих в газовой фазе. В то же время наиболее совершенные эпитаксиальные слои $Al_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}Sb$, $Ga_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$ получают методом жидкофазовой эпитаксии с использованием галлия или индия в качестве растворителя.

Твердые растворы открывают широкие возможности создания *гетеропереходов* и приборов на их основе. Под гетеропереходом понимают контакт двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. Для получения гетеропереходов со свойствами идеального контакта необходимо выполнить ряд условий совместимости материалов по механическим, кристаллохимическим и термическим свойствам. Решающим критерием при выборе материалов контактной пары является соответствие периодов их кристаллических решеток и температурных коэффициентов линейного расширения. Если компоненты гетеропары обладают взаимной растворимостью во всем интервале концентраций, то появляется уникальная возможность создавать гетеропереходы между химическим соединением АС и твердым раствором $A_xB_{1-x}C$ на его основе. Это обстоятельство позволяет плавно изменять свойства материалов на контактной границе, что важно при изготовлении ряда приборов оптоэлектроники и прежде всего — источников и приемников излучения. Среди полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ наилучшими парами материалов для создания идеальных гетеропереходов являются системы GaAs — $Al_xGa_{1-x}As$ и GaSb — $Al_xGa_{1-x}Sb$. Преимущества указанных гетеропар заключаются в том, что период решетки

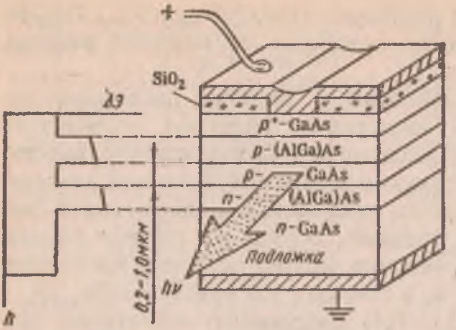


Рис. 5.30. Схема лазера с двойной гетероструктурой и полосковой геометрией контакта

твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Al_xGa_{1-x}Sb$ слабо зависит от состава и близок к периоду решетки бинарного соединения (соответственно GaAs и GaSb).

На рис. 5.30 в качестве примера приведена схема лазера с двойной гетероструктурой. Область рекомбинации носителей заряда и светового излучения сосредоточена в среднем узкозонном активном слое (*p*-GaAs), заключенном между двумя широкозонными эмиттерами ($Al_xGa_{1-x}As$). При подаче прямого смещения в такой структуре имеет место двусторонняя инжекция носителей заряда в активный слой. Благодаря эффективному возбуждению удается достигнуть очень высокого квантового выхода люминесценции и существенно снизить пороговую плотность тока, требуемую для генерации когерентного излучения. Снижение порогового тока увеличивает срок службы приборов и позволяет осуществить непрерывный режим генерации при комнатной температуре, который не удается реализовать в инжекционных лазерах на гомогенных структурах с *p-n*-переходом.

Дополнительные степени свободы для варьирования параметрами сопрягаемых полупроводниковых материалов при получении идеальных гетеропереходов возникают при использовании четырехкомпонентных твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Среди этой группы материалов наиболее интересными и изученными являются твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$, в которых имеет место замещение по обеим подрешеткам при сохранении общей стехиометрии, т. е. равенство суммарных количеств атомов металла и металлоида. В качестве исходных компонентов такого твердого раствора можно рассматривать четыре бинарных соединения: GaP, InP, GaAs и InAs. Диаграмма на рис. 5.31 дает представление о закономерностях изменения ширины запрещенной зоны. Координаты *x* и *y* любой точки на плоскости составов определяют мольную долю компонентов в твердом растворе. Прямые линии *a* и *б* являются изопериодами, т. е. они соответствуют составам тех твердых растворов, у которых период решетки сов-

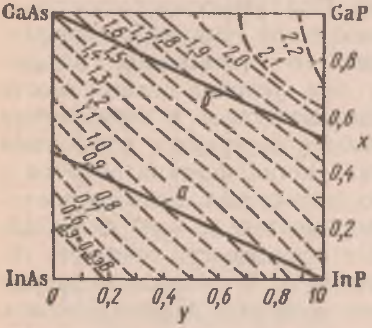


Рис. 5.31. Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ от состава

Пунктирные линии соответствуют составам твердых растворов с одинаковой шириной запрещенной зоны

падает либо с периодом InP (линия *а*), либо с периодом GaAs (линия *б*). Особый интерес представляют твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ с изопериодическим замещением по отношению к InP. В зависимости от состава их запрещенная зона может изменяться в пределах от 0,75 до 1,35 эВ.

Инжекционные лазеры на основе гетеропары InP — $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ перспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи, поскольку спектральный диапазон их излучения соответствует минимальным оптическим потерям кварцевого волокна.

§ 5.7. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A^{II}B^{VI}$

Строение и химическая связь. К соединениям типа $A^{II}B^{VI}$ относят халькогениды цинка, кадмия и ртути. Среди них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды. В эту группу не входят окислы указанных металлов.

Являясь алмазоподобными полупроводниками, соединения типа $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в структуре цинковой обманки кубического (сфалерит) или гексагонального (вюрцит) типа. Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. По сравнению с полупроводниками типа $A^{III}B^{V}$ в халькогенидах сильнее выражена ион-

Таблица 5.5. Некоторые свойства полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ ($T = 300$ K)

Соединение	Тип структуры*	Период решетки × 10, нм	Плотность, Мг/м³	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип электропроводности	Подвижность электронов, м²/(В·с)	Подвижность дырок, м²/(В·с)
ZnS	C	5,41	4,09	1020**	3,67	*n*	—	—
ZnS	B	3,82(*a*) 6,26(*c*)	4,10	1780	3,74	*n*	0,014	0,0005
CdS	B	4,13(*a*) 6,75(*c*)	4,82	1750	2,53	*n*	⊥c 0,034 ‖c 0,035	0,011 0,0015
HgS	C	5,84	7,73	1480	1,78	*n*	0,07	—
ZnSe	C	5,66	5,42	1520	2,73	*n*	0,026	0,0015
CdSe	B	4,30 (*a*) 7,01 (*c*)	5,81	1264	1,85	*n*	‖*c* 0,072	0,0075
HgSe	C	6,08	8,25	790	0,12	*n*	2,0	—
ZnTe	C	6,10	6,34	1239	2,23	*p*	0,053	0,003
CdTe	C	6,48	5,86	1041	1,51	*n*, *p*	0,12	0,006
HgTe	C	6,46	8,09	670	0,08	*n*, *p*	2,5	0,02

* С — сфалерит, В — вюрцит; ** — температура фазового перехода из β в α-модификацию.

ная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательностях элементов, образующих соединение. Это находит свое отражение в свойствах соединений, которые систематизированы в табл. 5.5.

Как видно из табл. 5.5, с ростом средней атомной массы во всех трех гомологичных рядах закономерно уменьшаются ширина запрещенной зоны и температура плавления соединений. Одновременно возрастает подвижность носителей заряда. Из-за увеличения межатомных расстояний прочность химических связей падает при переходе от сульфидов к селенидам и далее — к теллуридам. Теллурид ртути при всех температурах проявляет свойства полуметаллов.

Бóльшая доля ионной связи в соединениях $A^{II}B^{VI}$ по сравнению с полупроводниками $A^{III}B^{V}$ приводит к бóльшим значениям ширины запрещенной зоны и заниженным подвижностям носителей заряда в рядах изоэлектронных аналогов. Изоэлектронными аналогами называют вещества, имеющие одинаковую кристаллическую структуру и одинаковый суммарный заряд ядра двух атомов-партнеров. Например, изоэлектронными аналогами являются Ge, GaAs, ZnSe, а также Sn, InSb, CdTe.

Поведение примесей в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ в основном подчиняется тем же закономерностям, что и в полупроводниках типа $A^{III}B^{V}$, т. е. примеси замещения, имеющие валентность меньшую валентности вытесняемых атомов, играют роль акцепторов, а примеси с более высокой валентностью являются донорами. Состояние примесных атомов более устойчиво, если их вхождение в решетку не сопровождается образованием больших локальных зарядов. Например, примесные атомы элементов I группы (Cu, Ag, Au), замещая Zn или Cd в кристаллической решетке полупроводника, проявляют акцепторные свойства. При этом, как правило, они образуют глубокие энергетические уровни. Атомы элементов III группы (Al, Ga, In), также замещающие катионы, ведут себя как доноры с малыми энергиями ионизации. Соответственно акцепторные и донорные свойства проявляют элементы V и VII групп Периодической таблицы, замещающие в решетке $A^{II}B^{VI}$ атомы халькогенов.

Особенности свойств. При повышенных температурах все соединения $A^{II}B^{VI}$ разлагаются в соответствии с реакцией

$$2A^{II}B^{VI} \rightarrow 2A^{II}_{(газ)} + B^{VI}_{2\,(газ)}$$

Присутствие в паровой фазе молекул AB хотя полностью и не исключается, но для большинства соединений их концентрация мала и можно принять, что диссоциация является полной. Равновесное давление паров летучих компонентов сильно зависит от температуры.

Важная особенность полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ состоит в том, что многие из них проявляют электропроводность лишь одного типа независимо от условий получения и характера легирования кристаллов. Так, сульфиды и селениды цинка, кадмия и ртути всегда являются полупроводниками n-типа. В отличие от них теллурид цинка обладает только дырочной электропроводностью. И лишь CdTe и HgTe могут иметь электропроводность как n-, так и p-типа, в зависимости от ус-

ловий изготовления и типа легирующих примесей. Отсутствие инверсии типа электропроводности существенно ограничивает возможности практического использования полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$.

Проводимость соединений типа $A^{II}B^{VI}$ может быть значительно (на несколько порядков) изменена путем термообработки в пара́х собственных компонентов. Например, удельная проводимость сульфида кадмия при термообработке в парах серы может измениться на 10 порядков (рис. 5.32). Столь сильное изменение электрических свойств обусловлено нарушениями стехиометрического состава соединения. Поскольку полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ характеризуются значительной долей ионной связи, нестехиометрические дефекты ведут себя как электрически активные центры, в частности, вакансии в металлоидной подрешетке играют роль доноров, а вакансии в подрешетке металла ведут себя подобно акцепторам.

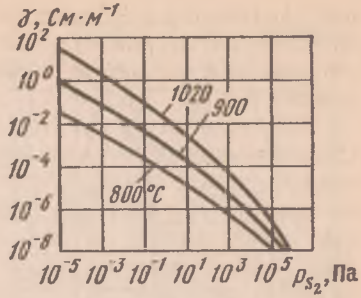


Рис. 5.32. Изменение удельной проводимости поликристаллического сульфида кадмия в зависимости от давления пара серы при термообработке

При термообработке преимущественно возникают те дефекты, энергия образования которых меньше. В сульфидах и селенидах доминирующим типом дефектов являются вакансии в анионной подрешетке. Чтобы понять их роль в сульфиде кадмия, припишем (для простоты анализа) атомам компонентов полный ионный заряд (рис. 5.33). Вакансии в анионных узлах образуются при недостатке серы. Последняя может покидать кристалл лишь в виде нейтральных атомов S^0, оставляя на вакансиях избыточные электроны. Каждая вакансия создает энергетический уровень вблизи зоны проводимости, заполненный электронами при низкой температуре. Достаточно небольшого воздействия чтобы оторвать электроны от дефекта структуры, т. е. перевести их в зону проводимости.

В кристаллах ZnTe преимущественно образуются вакансии в подрешетке катионообразователя. Ионы цинка, покидая кристалл, отбирают недостающие электроны у ближайших ионов теллура, благодаря чему появляется дырочная электропроводность.

В отличие от CdS и ZnTe теллурид кадмия может быть электронным и дырочным полупроводником. Например, термообработка при температуре 900°C в парах кадмия под давлением больше $7 \cdot 10^4$ Па приводит к появлению электронной электропроводности. Если же давление паров кадмия при термообработке меньше указанного значения, то получается материал *p*-типа (рис. 5.34).

Таким образом, химическая чистота является

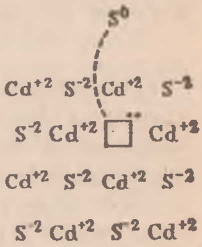


Рис. 5.33. Разупорядоченность в кристаллах CdS при недостатке серы

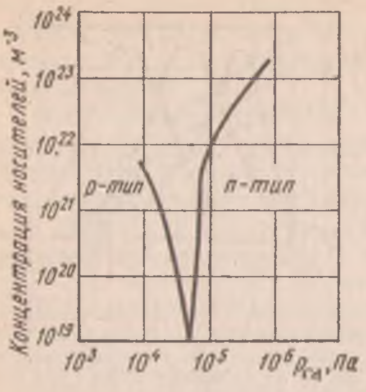


Рис. 5.34. Зависимость концентрации носителей заряда в теллуриде кадмия от давления паров кадмия при термообработке (температура отжига 900°C)

хотя и необходимым, но недостаточным условием для получения кристаллов соединений типа $A^{II}B^{VI}$ с заданными свойствами. Требуется обязательно управлять степенью дефектности кристаллической решетки, т.е. концентрацией вакансий. Самокомпенсация сульфидов и селенидов собственными дефектами структуры является основной причиной, препятствующей обращению типа электропроводности при их легировании. К этому следует добавить, что акцепторы обладают малой растворимостью в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ и, как правило, образуют глубокие уровни.

Применение. Из всех соединений типа $A^{II}B^{VI}$ по масштабам применения выделяются сульфид цинка ZnS и сульфид кадмия CdS. Первый является основой для многих промышленных *люминофоров*, а второй широко используется для изготовления *фоторезисторов*, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра. Именно на сульфиде цинка Г. Дестрио впервые наблюдал свечение в переменном электрическом поле. До сих пор люминофоры из ZnS превосходят другие материалы по внутреннему квантовому выходу. В зависимости от условий синтеза ZnS кристаллизуется в двух модификациях — высокотемпературной гексагональной и низкотемпературной кубической. Точка фазового перехода лежит вблизи 1020°C. Предпочтение отдают люминофорам с кубической структурой ввиду повышенной яркости свечения. Однако практически почти всегда в сульфидных люминофорах имеется смесь обеих модификаций. Важной особенностью сульфида цинка является то, что он образует непрерывный ряд твердых растворов с CdS, CdSe, ZnSe. При этом добавка CdS стабилизирует гексагональную модификацию, а добавка ZnSe — кубическую.

Спектр излучения люминофоров определяется типом вводимых активаторов люминесценции. Наиболее широкое распространение получили электролюминофоры, активированные медью, которые излучают в зеленой и голубой областях спектра. Чтобы повысить растворимость акцепторной примеси меди в состав люминофора вводят эквивалентное количество доноров (галогенов), которые выступают в качестве соактиваторов люминесценции. Растворение примесных ионов в решетке основы можно описать химическим уравнением вида

$$(1-3x)\,ZnS + x\,ZnCl_2 + x\,Cu_2S \rightarrow Zn_{1-2x}Cu_{2x}S_{1-2x}\,Cl_{2x}$$

Эффективные люминофоры с излучением в желтой области спектра получают при активации сульфида цинка марганцем.

Недостатком электролюминесцентных устройств на основе сульфи-

да цинка является относительно высокая скорость деградации приборов (ухудшения их свойств), обусловленная усилением ионного характера химической связи, стимулирующим процессы электролиза.

Примеси могут играть существенную роль и в механизме собственной фотопроводимости полупроводников $A^{II}B^{VI}$, поскольку от их природы и концентрации зависит время жизни неравновесных носителей заряда, а оно, в свою очередь, определяет фоточувствительность и скорость фотоответа. При этом важен не столько донорный или акцепторный характер примесных атомов, сколько принадлежность их центрам рекомбинации или ловушкам захвата. Введением специальных примесей, так называемых центров сенсибилизации, можно существенно повысить чувствительность собственных фоторезисторов.

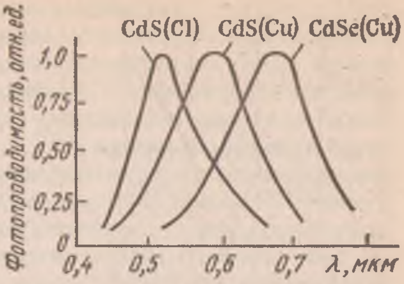


Рис. 5.35. Спектральные характеристики фоторезистивных материалов

В сульфиде кадмия очувствляющими центрами являются скомпенсированные (т. е. ионизированные) акцепторы, в качестве которых могут выступать вакансии кадмия. Концентрация последних возрастает при легировании донорами. Соответственно возрастает и собственная фотопроводимость. Высокой фоточувствительностью обладают также образцы сульфида кадмия, легированного медью. При сильном легировании медью доминирующую роль начинает играть примесная фотопроводимость, что находит отражение в смещении спектральной характеристики (рис. 5.35).

Помимо сульфида кадмия для изготовления фоторезисторов, чувствительных к видимому излучению, используют пленки и спеченные порошкообразные соли CdSe.

Узкозонные полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$ представляют интерес для создания приемников далекого ИК-излучения. Особое внимание привлекают твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр фоточувствительности которых перекрывает атмосферное «окно прозрачности» в области 8—14 мкм.

Пленки из селенида и теллурида ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Высокая эффективность излучательной рекомбинации в полупроводниках типа $A^{II}B^{VI}$ позволяет использовать монокристаллы этих соединений в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемых электронным пучком.

Синтез и выращивание кристаллов. Технология выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ разработана гораздо менее полно, чем технология полупроводников типа $A^{III}B^{V}$. Широкозонные полупроводники $A^{II}B^{VI}$ представляют собой в технологическом отношении трудные объекты, так как обладают высокими

температурами плавления и высокими давлениями диссоциации в точке плавления. Синтез исходных соединений $A^{II}B^{VI}$, в частности порошка для люминофоров, чаще всего осуществляется по реакциям обменного разложения, протекающим в водной среде. Так, сульфид цинка осаждают из водного раствора сульфата $ZnSO_4$ пропусканием через него сероводорода H_2S. Для производства продуктов с малым содержанием окислов синтез проводится путем взаимодействия соответствующих металлов II группы с серо- и селеноводородом. Выращивание монокристаллов тугоплавких соединений типа $A^{II}B^{VI}$ в большинстве случаев осуществляется перекристаллизацией предварительно синтезированного соединения через паровую фазу в запаянных кварцевых ампулах.

§ 5.8. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A_{IV}B_{VI}$

Среди полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ наиболее изученными являются халькогениды свинца. Как узкозонные полупроводники они давно применяются в качестве *детекторов* ИК-*излучения*. Основные физические параметры этих соединений приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6. **Некоторые свойства халькогенидов свинца**

Соединение	Период решетки × 10, нм	Плотность, Мг/м³	Температура плавления, °C	Ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ	$\frac{d(\Delta Э)}{dT}\cdot 10^4$, $\frac{эВ}{К}$	Подвижность электронов, м²/(В·с)	Подвижность дырок, м²/(В·с)
PbS	5,94	7,61	1114	0,39	3,3	0,06	0,07
PbSe	6,12	8,15	1076	0,27	4,0	0,12	0,10
PbTe	6,46	8,16	917	0,32	4,3	0,18	0,09

Все три соединения кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl. Химические связи в этих кристаллах не являются чисто ионными, но характеризуются ярко выраженной ионной составляющей. Электрические свойства халькогенидов свинца во многом определяются отклонениями от стехиометрии, которые при определенных условиях синтеза и термообработки соединений достигают значений порядка 10^{-3} ат. долей. Избыток атомов свинца вызывает электронную электропроводность, а избыток халькогена — дырочную. При термообработке кристаллов p-типа в вакууме или в присутствии паров металлического свинца они приобретают электропроводность n-типа. Отжиг халькогенидов в парах халькогена сообщает полупроводнику электропроводность p-типа. В случае очень большого количества избыточных атомов свинца в PbS возникают металлические мостики. Такие образцы в электрическом отношении ведут себя как металлический свинец. Для них наблюдается сверхпроводимость при температуре ниже 7,2 К.

Существуют большие трудности в получении образцов с малыми концентрациями носителей заряда. Фактически, для изготовления приборов используют образцы с концентрациями носителей заряда более 10^{23} м$^{-3}$.

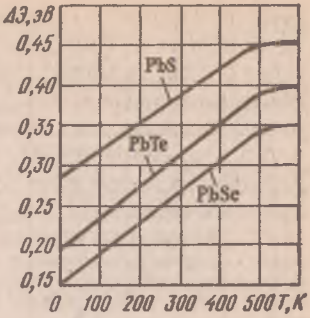


Рис. 5.36. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для халькогенидов свинца

Тип электропроводности материалов можно изменять и введением примесных атомов. Атомы элементов I группы (Na, Cu, Ag) замещают свинец и являются акцепторами. Замена атомов свинца трехвалентным металлом (например, Bi) означает введение донорной примеси. Донорные свойства проявляют и примеси VII группы (галогены).

Энергетические уровни большинства примесей в халькогенидах свинца сливаются с краем соответствующей зоны, так как рассматриваемые соединения имеют большие диэлектрические проницаемости (на порядок выше, чем у полупроводников $A^{III}B^{V}$). По этой причине концентрация носителей заряда в таких полупроводниках практически не зависит от температуры (от очень низких и до температур выше 300 К, когда наступает собственная электропроводность).

Семейство халькогенидов свинца отличается от большинства остальных полупроводников необычной температурной зависимостью ширины запрещенной зоны (рис. 5.36). У всех трех полупроводников — PbS, PbSe, PbTe — ширина запрещенной зоны возрастает с повышением температуры, причем температурные коэффициенты $\Delta Э$ очень близки друг другу (табл. 5.6). Неожиданным является и то обстоятельство, что ширина запрещенной зоны PbSe меньше, чем у PbTe. С понижением температуры резко возрастает подвижность носителей заряда. Например, в PbTe при 4,2К подвижность электронов и дырок достигает рекордно высоких значений — порядка 10^2 м^2/(В·с).

Тонкие пленки и поликристаллические слои халькогенидов свинца обладают высокой фоточувствительностью в далекой инфракрасной области спектра, причем «красная» граница внутреннего фотоэффекта с понижением температуры смещается в длинноволновую область. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам халькогениды свинца широко используются для изготовления фоторезисторов.

При низких температурах в этих материалах возможна эффективная излучательная рекомбинация, что позволяет создавать на их основе лазеры инжекционного типа. Кроме того, халькогениды свинца обладают благоприятным сочетанием свойств для изготовления термоэлементов полупроводниковых термоэлектрических генераторов.

Большой научный и практический интерес представляют *твердые растворы* на основе теллуридов свинца и олова. Теллурид олова имеет такую же кристаллическую структуру (a_0 = 0,603 нм), что и PbTe. Поэтому система PbTe — SnTe характеризуется полной взаимной растворимостью. Уникальный характер имеет изменение

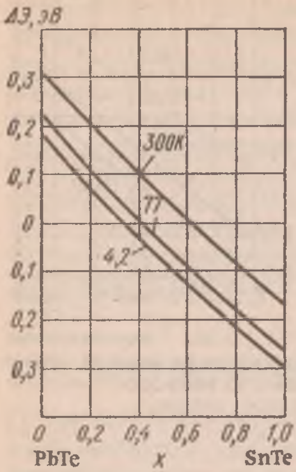


Рис. 5.37. Влияние состава на изменение ширины запрещенной зоны твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$

ширины запрещенной зоны в зависимости от состава твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$, показанное на рис. 5.37. При некотором соотношении между компонентами ширина запрещенной зоны обращается в нуль. Необычная (двусторонняя) шкала для значений $\Delta Э$ позволяет лучше проследить закономерности изменения свойств в зависимости от состава. Твердые растворы с преобладанием теллурида свинца имеют свойства, близкие к свойствам PbTe, включая положительный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны. Как видно из рис. 5.37, твердые растворы, обогащенные SnTe, имеют отрицательное значение $d(\Delta Э)/dT$.

В равновесном состоянии SnTe всегда содержит избыток Te и неизменно проявляет электропроводность *p*-типа с концентрацией дырок порядка 10^{25} м$^{-3}$. Твердые растворы, богатые SnTe, характеризуются аналогичным поведением. Поэтому существует ограниченный диапазон составов $Pb_{1-x}Sn_xTe$, в пределах которых можно осуществлять инверсию типа электропроводности и получать *p-n*-переходы.

В твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ легче, чем в исходных бинарных соединениях, уменьшить отклонение от стехиометрии, благодаря чему можно получать материал с относительно невысокой концентрацией носителей заряда (менее 10^{22} м$^{-3}$).

Одна из главных причин повышенного интереса к твердым растворам на основе халькогенидов свинца связана с использованием этих материалов для изготовления фотоприемников с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне «атмосферного окна» 8—14 мкм, которое соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300 К. Перспективно использование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм. Это значение соответствует максимальной длине волны излучения для полупроводниковых лазеров.

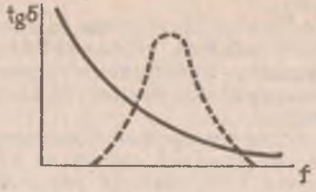
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Назовите химические элементы, обладающие свойствами полупроводников. Какие из них имеют наибольшее значение для электронной техники?
2. Что служит сырьем при получении полупроводниковых кремния и германия? Назовите основные технологические операции при получении кремния полупроводниковой чистоты.
3. Каким образом производится кристаллизационная очистка кремния и германия? Какой метод получил наиболее широкое распространение для выращивания крупных монокристаллов этих полупроводников?
4. Как изменяется ширина запрещенной зоны кремния и германия при понижении температуры?
5. Какие примесные элементы соз-

дают в кремнии и германии мелкие акцепторные и донорные уровни?

6. При каком допустимом содержании примесей германий будет обладать собственным сопротивлением при комнатной температуре?
7. В каком спектральном диапазоне чистый кремний оптически прозрачен в нормальных условиях?
8. Как и почему изменяется подвижность носителей заряда в кремнии и германии при увеличении концентрации легирующих примесей?
9. Какая взаимосвязь существует между коэффициентами диффузии и растворимостью примесей в кремнии и германии?
10. Какими преимуществами обладают эпитаксиальные методы осаждения полупроводниковых слоев?
11. Какие преимущества кремния обусловливают его широкое применение при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем?
12. Чем различаются свойства политипов карбида кремния? Как эти различия можно использовать на практике?
13. Какой тип химической связи характерен для полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$? Какие закономерности в изменении электрофизических свойств этих полупроводников Вам известны?
14. Каким образом осуществляется синтез и выращивание монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений?
15. Как изменяется ширина запрещенной зоны полупроводниковых твердых растворов в зависимости от состава?
16. Какие материалы используются для изготовления инжекционных лазеров и светодиодов?
17. Какие полупроводниковые материалы наиболее перспективны для создания гетеропереходов со свойствами идеального контакта?
18. Почему большинство полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ проявляет лишь один тип электропроводности, независимо от характера легирования?
19. Для каких целей перспективно использование полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе?

6 Физические процессы в диэлектриках и их свойства



$$P_a = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\gamma_f}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon \operatorname{tg}\delta$$

Мощность, рассеиваемую в диэлектрике при воздействии на него электрического поля, называют диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери вызывают разогрев диэлектрика. Во всех диэлектриках имеют место потери, обусловленные электропроводностью. В диэлектриках с замедленными видами поляризации важную роль играют релаксационные потери, обусловленные отставанием поляризации от изменения поля. Релаксационные потери характеризуются наличием взаимосвязанных максимумов в температурной и частотной зависимостях tg δ.

§ 6.1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные определения

Поляризацией называют состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объема.

Различают поляризацию, возникающую под действием внешнего электрического поля, и спонтанную (самопроизвольную), существующую в отсутствие поля. В некоторых случаях поляризация диэлектриков появляется под действием механических напряжений.

Способность различных материалов поляризоваться в электрическом поле характеризуется относительной *диэлектрической проницаемостью** $\varepsilon = C_д/C_0$, где $C_д$ — емкость конденсатора с данным диэлектриком; C_0 — емкость того же конденсатора в вакууме (т. е. геометрическая емкость между электродами).

Абсолютная диэлектрическая проницаемость ε_a, значение которой зависит от выбора системы единиц, связана с относительной диэлектрической проницаемостью: $\varepsilon_a = \varepsilon_0 \varepsilon$, где $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

---

* В соответствии с ГОСТ 1494—77 относительную диэлектрическую проницаемость принято обозначать символом ε_r. В дальнейшем изложении индекс r (от англ. *relative* — относительный) опущен. Это позволило упростить индексацию параметров при анализе механизмов поляризации диэлектриков и описании режимов работы нелинейных элементов.

Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектриков связанных электрических зарядов, уменьшающих напряженность поля внутри вещества. Количественной характеристикой поляризации служит *поляризованность* диэлектрика. Поляризованностью P называют векторную физическую величину, равную отношению электрического момента dp элемента диэлектрика к объему dV этого элемента и выражаемую в Кл/м²:

$$P = dp/dV.$$

Поляризованность однородного плоского диэлектрика в равномерном электрическом поле равна поверхностной плотности связанных зарядов. Для большинства диэлектриков в слабых электрических полях поляризованность пропорциональна напряженности поля:

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E = \varepsilon_0 \chi E, \qquad (6.1)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость.

В изотропных диэлектриках направления векторов **P** и **E** совпадают. Для анизотропных сред (кристаллы, текстуры) диэлектрическая восприимчивость является тензорной характеристикой, поэтому направления **P** и **E** в общем случае оказываются различными. В сильных электрических полях нарушается линейная зависимость между поляризованностью и напряженностью поля (нелинейные эффекты).

Механизмы поляризации

Значение емкости конденсатора с диэлектриком и накопленный в нем электрический заряд обусловлены несколькими механизмами поляризации, которые различны у разных диэлектриков и могут иметь место одновременно у одного и того же материала.

Эквивалентную схему диэлектрика, в котором существуют различные механизмы поляризации, можно представить в виде ряда подключенных параллельно к источнику напряжения U конденсаторов, как показано на рис. 6.1. Емкость C_0 и заряд Q_0 соответствуют собственному полю электродов, если в пространстве между ними нет диэлектрика (вакуум). Все остальные значения C и Q соответствуют различным механизмам поляризации: электронной, ионной, дипольно-релаксационной, ионно-релаксационной, электронно-релаксационной, миграционной, резонансной и спонтанной; r означает сопротивления, эквивалентные потерям энергии при этих механизмах поляризации.

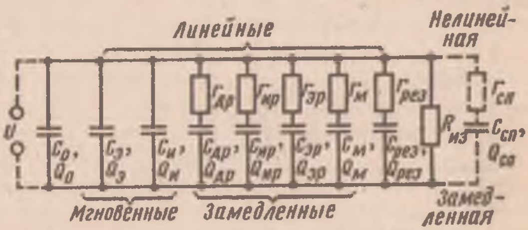


Рис. 6.1. Эквивалентная схема диэлектриков сложного состава с различными механизмами поляризации

Вся емкость конденсаторов эквивалентной схемы рис. 6.1 шунтирована сопротивлением изоляции $R_{из}$, представ-

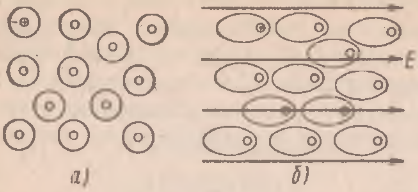


Рис. 6.2. Упрощенная схема моделей атомов водорода

ляющим собой сопротивление диэлектрика току сквозной электропроводности (подробнее см. § 6.2).

Электронная поляризация. ($C_э$, $Q_э$) представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов.

На рис. 6.2 показана схема моделей атомов водорода в отсутствие внешнего электрического поля (*а*) и при его воздействии (*б*). Время установления электронной поляризации ничтожно мало (около 10^{-15} с). Поэтому электронную поляризацию условно называют мгновенной. Она проявляется при всех частотах, вплоть до 10^{14}—10^{16} Гц (рис. 6.3).

Электронная поляризация наблюдается у всех видов диэлектриков и не связана с потерями энергии до резонансных частот. Значение диэлектрической проницаемости вещества с чисто электронной поляризацией численно равно квадрату показателя преломления света. Поляризуемость частиц при электронной поляризации не зависит от температуры, а диэлектрическая проницаемость ε уменьшается с повышением температуры в связи с тепловым расширением диэлектрика и уменьшением числа частиц в единице объема. Кривая зависимости ε от температуры подобна кривой изменения плотности; причем наиболее резкие снижения наблюдаются при агрегатных переходах вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, как показано на рис. 6.4.

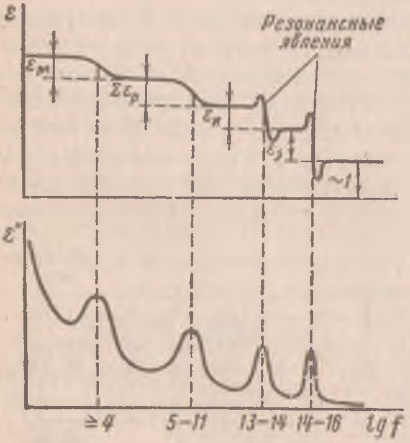


Рис. 6.3. Частотная зависимость составляющих комплексной диэлектрической проницаемости

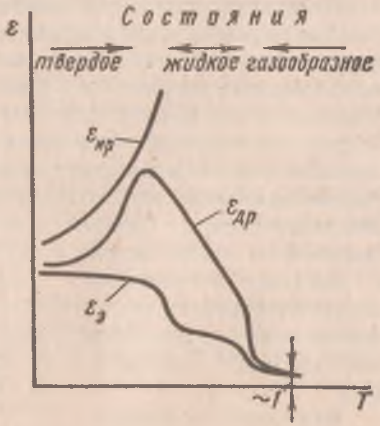


Рис. 6.4. Кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости при электронной $\varepsilon_э$, дипольно-релаксационной $\varepsilon_{др}$ и ионно-релаксационной $\varepsilon_{ир}$ поляризациях

Изменение ε при изменении температуры характеризуется *температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости*, выражаемым в K^{-1}:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}. \qquad (6.2)$$

Ионная поляризация $C_и$, $Q_и$ (см. рис. 6.1) характерна для твердых тел с ионным строением и обусловлена смещением упруго связанных ионов на расстояния, меньшие периода решетки.

На рис. 6.5 на модели кристаллической решетки каменной соли показано смещение ионов натрия из узлов решетки по направлению электрического поля и ионов хлора — против направления поля.

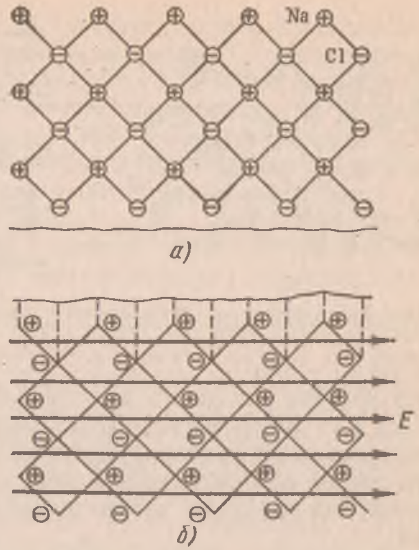


Рис. 6.5. Идеализированная схема расположения ионов каменной соли: *а* — в узлах решетки в отсутствие электрического поля; *б* — смещенные из узлов на небольшие расстояния при воздействии поля

Смещению ионов под действием поля препятствуют упругие силы химической связи. В состоянии равновесия $qE = k_{упр}\Delta x$, где $k_{упр}$ — коэффициент упругой связи; Δx — смещение ионов, обусловленное внешним электрическим полем. Смещение двух разноименно заряженных ионов приводит к появлению элементарного электрического момента

$$p_и = q\Delta x = q^2E/k_{упр}. \qquad (6.3)$$

Сумма всех таких элементарных моментов, приходящихся на единицу объема, определяет ионный вклад в поляризованность диэлектрика.

С повышением температуры расстояния между ионами вследствие теплового расширения материала увеличиваются. В большинстве случаев это сопровождается ослаблением сил упругой связи и возрастанием поляризованности диэлектрика. Время установления ионной поляризации — порядка 10^{-13} с (см. рис. 6.3).

Дипольно-релаксационная поляризация ($C_{др}$, $Q_{др}$) отличается от электронной и ионной тем, что дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, частично ориентируются под действием поля, что и является причиной поляризации.

На рис. 6.6 показано примерное расположение дипольных молекул в отсутствие электрического поля (*а*) и при его воздействии на диэлектрик (*б*).

Дипольно-релаксационная поляризация возможна, если молекулярные силы не мешают диполям ориентироваться вдоль электрического поля. С увеличением температуры молекулярные силы ослабляются,

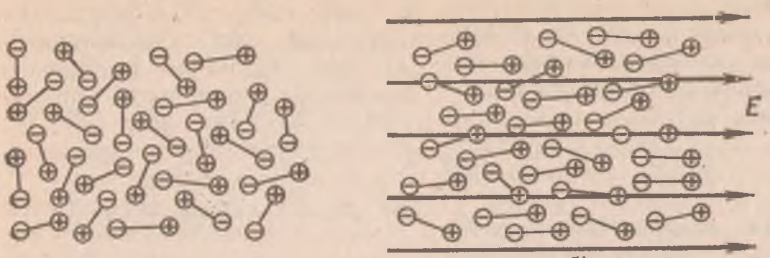


Рис. 6.6. Примерное расположение дипольных молекул

что должно усиливать дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля. Поэтому температурное изменение диэлектрической проницаемости при дипольно-релаксационной поляризации характеризуется наличием максимума (см. рис. 6.4).

Поворот диполей в направлении поля в вязкой среде требует преодоления некоторого сопротивления, а потому дипольно-релаксационная поляризация связана с потерями энергии и нагревом диэлектрика. Это отражено на рис. 6.1 в виде последовательно включенного с конденсатором активного сопротивления $r_{\text{др}}$. В вязких жидкостях сопротивление поворотам молекул настолько велико, что при быстропеременных полях диполи не успевают ориентироваться в направлении поля, и дипольно-релаксационная поляризация уменьшается с увеличением частоты приложенного напряжения (см. рис. 6.3).

После снятия электрического поля ориентация частиц постепенно ослабевает. Математически такой процесс выражают формулой, отражающей зависимость дипольной составляющей поляризованности диэлектрика от времени:

$$P_{\text{др}}(t) = P_{\text{др}}(0)\ \exp\ (-t/\tau_0), \qquad (6.4)$$

где t — время, прошедшее после снятия поля; τ_0 — постоянная времени (время релаксации*).

Таким образом, *время релаксации* — это промежуток времени, в течение которого упорядоченность ориентированных полем диполей после снятия поля уменьшается вследствие наличия теплового движения в 2,7 раза от первоначального значения, т. е. система из неравновесного состояния приближается к равновесному. Время релаксации сильно зависит от температуры. Чем выше температура, тем меньше силы молекулярного сопротивления повороту диполей в вязкой среде, тем меньше время релаксации.

Дипольно-релаксационная поляризация свойственна полярным жидкостям; этот вид поляризации может наблюдаться также и в твердых полярных органических веществах. Но в этом случае поляризация

---

* От лат. *relaxatio* — ослабление.

обычно обусловлена уже поворотом не самой молекулы, а имеющихся в ней полярных радикалов по отношению к молекуле. Такую поляризацию называют также дипольно-радикальной. Примером вещества с этим видом поляризации является целлюлоза, полярность которой объясняется наличием гидроксильных групп — OH и кислорода.

В кристаллах с молекулярной решеткой и слабыми ван-дер-ваальсовыми связями возможна ориентация и более крупных частиц.

Ионно-релаксационная поляризация ($C_{ир}$, $Q_{ир}$, $r_{ир}$) наблюдается в ионных диэлектриках с неплотной упаковой ионов, например в неорганических стеклах и в некоторых кристаллических веществах (см. рис. 1.8,*б*).

В этом случае слабо связанные ионы вещества под воздействием внешнего электрического поля среди хаотических тепловых перебросов получают избыточные перебросы в направлении поля и смещаются на расстояния, превышающие постоянную решетки. После снятия электрического поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия, т. е. этот механизм можно отнести к релаксационной поляризации, при которой имеет место необратимое рассеяние энергии. Температурная зависимость $\varepsilon_{ир}$ показана на рис. 6.4. Кривая приведена только для твердых диэлектриков, так как в расплавленном состоянии ионные соединения становятся проводниками с электролитической электропроводностью.

Следует отметить, что для большинства материалов с ионно-релаксационной поляризацией максимума ε в ее температурной зависимости до сих пор экспериментально не обнаружено. Это можно объяснить тем, что для многих из них количество ионов, участвующих в релаксационной поляризации, с ростом температуры непрерывно возрастает. Кроме того, ввиду значительной энергии активации ионов максимум ε возможен лишь при высоких температурах, когда электропроводность материала резко возрастает.

Электронно-релаксационная поляризация ($C_{эр}$, $Q_{эр}$, $r_{эр}$) возникает за счет возбужденных тепловой энергией избыточных «дефектных» электронов или дырок.

Следует отметить относительно высокое значение диэлектрической проницаемости, которое может иметь место при электронно-релаксационной поляризации, а также наличие максимума в температурной зависимости ε.

Резонансная поляризация ($C_{рез}$, $Q_{рез}$, $r_{рез}$) наблюдается в диэлектриках при световых частотах. Она зависит от физико-химических особенностей вещества, может относиться к собственной частоте электронов или ионов (при очень высоких частотах) или к характеристической частоте дефектных электронов (при более низких частотах).

Резонансные изменения ε показаны на рис. 6.3. Различие собственных частот колебаний электронов и ионов обусловлено существенными различиями в массах этих частиц. При резонансе сильно увеличивается поглощение электромагнитной энергии.

Изменение ε с изменением частоты называют *диэлектрической дисперсией*. В соответствии с механизмами поляризации различают релаксационную и резонансную дисперсии. Релаксационной называют

дисперсию, выражающуюся в монотонном снижении диэлектрической проницаемости с ростом частоты. При резонансной дисперсии ε сначала растет, а затем уменьшается, проходя через минимум, и достигает высокочастотного значения.

Миграционная поляризация ($C_м$, $Q_м$, $r_м$) является дополнительным механизмом поляризации, проявляющимся в твердых телах неоднородной структуры при макроскопических неоднородностях и наличии примесей.

Эта поляризация отключается при наиболее низких частотах (см. рис. 6.3) и связана со значительным рассеянием электрической энергии. Причинами возникновения такой поляризации являются проводящие и полупроводящие включения в технических диэлектриках, наличие слоев с различной проводимостью и т. д.

При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы проводящих и полупроводящих включений перемещаются в пределах каждого включения, которое становится подобным огромной поляризованной молекуле. В граничных слоях слоистых материалов и в приэлектродных слоях может быть накопление зарядов медленно движущихся ионов, что создает эффект миграционной поляризации.

Самопроизвольная (спонтанная) поляризация ($C_{сп}$, $Q_{сп}$, $r_{сп}$) существует только у группы твердых диэлектриков, обладающих такими же особенностями поляризации, как и сегнетова соль ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), а потому получивших название *сегнетоэлектриков*.

Подробнее об особенностях их поляризации см. гл. 8.

Классификация диэлектриков по механизмам поляризации

В зависимости от влияния напряженности электрического поля на значение относительной диэлектрической проницаемости материала все диэлектрики подразделяют на линейные и нелинейные.

Для *линейных диэлектриков* с малыми потерями энергии зависимость заряда конденсатора от напряжения (переменной полярности) имеет вид, показанный на рис. 6.7,*а*. Для *нелинейных диэлектриков* (сегнетоэлектриков) в этих условиях зависимость заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса (рис. 6.7,*б*).

На рис. 6.7 приведены также зависимости ε от напряженности электрического поля E, подчеркивающие различия линейных и нелинейных диэлектриков. Если емкость конденсатора с линейным диэлектриком зависит только от одних его геометрических размеров и не меняется в случае приложенной разности потенциалов, то при нелинейном диэлектрике она становится управляемой электрическим полем. Поэтому нелинейные диэлектрики можно назвать активными (управляемыми) диэлектриками. Понятие активный диэлектрик введено Н. П. Богородицким. Линейные диэлектрики можно подразделить на несколько групп, положив в основу классификации механизмы поляризации.

Неполярными диэлектриками являются газы, жидкости и твердые вещества в кристаллическом и аморфном состояниях, обладающие в основном только электронной поляризацией. К ним относятся водород, бензол, парафин, сера, полиэтилен и др.

Полярные (дипольные) диэлектрики — это органические жидкие, полужидкие и твердые вещества, имеющие одновременно дипольно-релаксационную и электронную поляризации. К ним относятся нитробензол, кремнийорганические соединения, феноло-формальдегидные смолы, эпоксидные компаунды, хлорированные углеводороды, капрон и др.

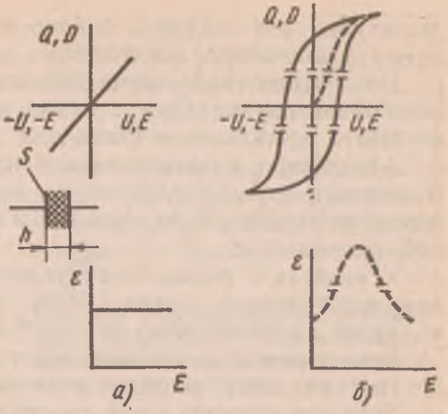


Рис. 6.7. Зависимости заряда конденсатора от напряжения для линейных диэлектриков (*а*) и для сегнетоэлектриков (*б*) (по осям абсцисс отложены U и $E = U/h$, по осям ординат Q, $D = Q/S$ и ε)

Ионные соединения составляют твердые неорганические диэлектрики с ионной, электронной, ионно- и электронно-релаксационными поляризациями. В этой группе ввиду существенного различия их электрических характеристик целесообразно выделить две подгруппы материалов: 1) диэлектрики с ионной и электронной поляризациями; 2) диэлектрики с ионной, электронной и релаксационными поляризациями.

К первым преимущественно относятся кристаллические вещества с плотной упаковкой ионов, например, кварц, слюда, корунд (Al_2O_3), рутил (TiO_2), перовскит ($CaTiO_3$) и др. Ко вторым принадлежат неорганические стекла, многие виды керамики, кристаллические диэлектрики с неплотной упаковкой частиц в решетке (см. рис. 1.8).

Влияние агрегатного состояния на диэлектрическую проницаемость линейных диэлектриков

Значение относительной диэлектрической проницаемости вещества, характеризующее степень его поляризуемости, в первую очередь, определяется механизмами поляризации. Однако величина ε в большой мере зависит и от агрегатного состояния вещества, так как при переходах из одного состояния в другое существенно меняются плотность вещества, его вязкость и изотропность.

Диэлектрическая проницаемость газов. Газообразные вещества характеризуются весьма малыми плотностями вследствие больших расстояний между молекулами. Благодаря этому поляризация всех газов незначительна и диэлектрическая проницаемость их близка к единице. Поляризация газа может быть чисто электронной или дипольной, если

молекулы газа полярны, однако и в этом случае основное значение имеет электронная поляризация.

Диэлектрическая проницаемость различных газов тем больше, чем больше радиус молекулы газа, и численно близка к квадрату коэффициента преломления света для этого газа.

Зависимость диэлектрической проницаемости газа от температуры и давления определяется числом молекул в единице объема газа, которое пропорционально давлению и обратно пропорционально абсолютной температуре.

У воздуха в нормальных условиях относительная диэлектрическая проницаемость равна 1,0006, а ее температурный коэффициент α_ε имеет значение около $-2\cdot10^{-6}$ K^{-1}.

Диэлектрическая проницаемость жидких диэлектриков. Жидкие диэлектрики могут состоять из неполярных или полярных молекул.

Значение относительной диэлектрической проницаемости неполярных жидкостей определяется электронной поляризацией, поэтому оно невелико, близко к значению квадрата показателя преломления света $\varepsilon \approx n^2$ и обычно не превышает 2,5.

Зависимость диэлектрической проницаемости неполярной жидкости от температуры связана с уменьшением числа молекул в единице объема, т. е. с уменьшением плотности (см. рис. 6.4); α_ε по абсолютному значению близок к температурному коэффициенту объемного расширения жидкости α_V. Следует помнить, что α_ε и α_V отличаются знаком.

Поляризация жидкостей, содержащих дипольные молекулы, определяется одновременно электронной и дипольно-релаксационной составляющими. Такие жидкости обладают тем большей диэлектрической проницаемостью, чем больше значение электрического момента диполей и чем больше число молекул в единице объема.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в случае полярных жидкостей имеет более сложный характер, чем в случае неполярных (см. рис. 6.4).

Значительное влияние на величину ε полярной жидкости оказывает частота. На рис. 6.8 представлена зависимость ε от частоты для воды. Пока частота настолько мала, что диполи успевают следовать за изменением поля, ε велика и близка к значению, определенному при постоянном напряжении. Когда же частота становится настолько большой, что молекулы уже не успевают следовать за изменением поля, диэлектрическая проницаемость уменьшается и ее значение приближается к величине, обусловленной электронной поляризацией.

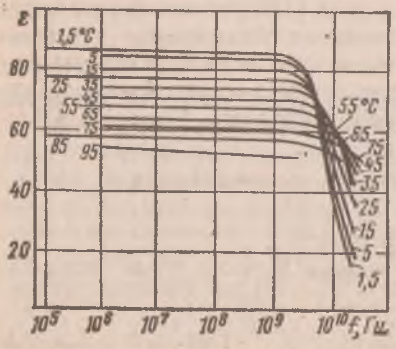


Рис. 6.8. Частотные характеристики ε воды при различной температуре

Влияние частоты на характер

зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для полярной жидкости показано на рис. 6.9. Как видно из рисунка, с увеличением частоты максимум зависимости ε смещается в область более высоких температур. Это объясняется тем, что максимум наблюдается, когда время релаксации становится одного порядка с полупериодом действия поля. Если увеличить частоту, то это совпадение может наступить при более высокой температуре.

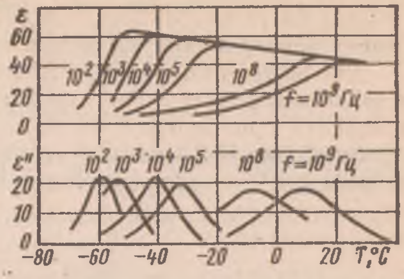


Рис. 6.9. Составляющие комплексной диэлектрической проницаемости для глицерина при различных частотах и температурах

Диэлектрическая проницаемость твердых диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость твердых тел может принимать самые различные числовые значения в соответствии с разнообразием структурных особенностей твердого диэлектрика. В твердых телах возможны все виды поляризации, указанные на рис. 6.1.

Наименьшее значение диэлектрической проницаемости имеют твердые диэлектрики, состоящие из неполярных молекул и обладающие только электронной поляризацией.

В табл. 6.1 приведены значения диэлектрической проницаемости некоторых неполярных твердых диэлектриков (при $T = 20°C$).

Твердые диэлектрики, представляющие собой ионные кристаллы с плотной упаковкой частиц, обладают электронной и ионной поляризациями и имеют значение диэлектрической проницаемости, лежащее в широких пределах. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ионных кристаллов в большинстве случаев положителен вследствие того, что при повышении температуры наблюдается не только уменьшение плотности вещества, но и возрастание смещения ионов; причем влияние этого фактора сказывается на величине ε сильнее, чем изменение плотности. Исключением являются кристаллы, которые содержат ионы титана — рутил (TiO_2) и некоторые керамические материалы на его основе, имеющие отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α_ε. Отрицательный знак α_ε этих материалов обусловлен специфическим взаимодействием электронных оболочек ионов титана и кислорода. Специфика это-

Таблица 6.1. **Диэлектрическая проницаемость неполярных твердых диэлектриков**

Материал	n	n^2	ε	Материал	n	n^2	ε
Парафин	1,43	2,06	1,9—2,2	Сера	1,92	3,69	3,6—4,0
Полистирол	1,55	2,40	2,4—2,6	Алмаз	2,40	5,76	5,6—5,8

Таблица 6.2. Значения ε и α_ε ионных кристаллов

Кристалл	ε	$\alpha_\varepsilon \cdot 10^6$, K^{-1}	Кристалл	ε	$\alpha_\varepsilon \cdot 10^6$, K^{-1}
Каменная соль ($NaCl$)	6	+150	Рутил (TiO_2)	110	—750
Корунд (Al_2O_3)	10	+100	Титанат кальция ($CaTiO_3$)	150	—1500

го взаимодействия состоит в том, что с повышением температуры, когда ослабляется перекрытие электронных оболочек взаимодействующих ионов, коэффициент упругой связи $k_{упр}$ [см. формулу (6.3)] между ионами в решетке TiO_2 не уменьшается, а наоборот, возрастает. Соответственно, затрудняется смещение ионов под действием поля.

В табл. 6.2 приведены значения диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента для некоторых ионных кристаллов (при $T = 20°C$).

Диэлектрическая проницаемость различных неорганических стекол, приближающихся по строению к аморфным диэлектрикам, лежит в сравнительно узких пределах — примерно от 4 до 20; причем α_ε стекол, как правило, положителен.

Полярные органические диэлектрики обладают, как отмечалось, в твердом состоянии дипольно-релаксационной поляризацией. Диэлектрическая проницаемость этих материалов в большой степени зависит от температуры и частоты приложенного напряжения, подчиняясь тем же закономерностям, что и ε дипольных жидкостей.

Диэлектрическая проницаемость сложных диэлектриков. Диэлектрическую проницаемость сложных диэлектриков, представляющих собой смесь химически невзаимодействующих друг с другом компонентов с различными диэлектрическими проницаемостями, можно в первом приближении (при не слишком большом различии ε компонентов) определить на основании уравнения Лихтенеккера, с помощью которого в общем случае рассчитывают самые различные свойства (например, теплопроводность, показатель преломления и др.):

$$\varepsilon^x = \theta_1\varepsilon_1^x + \theta_2\varepsilon_2^x . \tag{6.5}$$

Здесь ε, ε_1, ε_2 — соответственно относительные диэлектрические проницаемости смеси и отдельных компонентов; θ_1 и θ_2 — объемные концентрации компонентов, $\theta_1 + \theta_2 = 1$; x — величина, характеризующая распределение компонентов и принимающая значения от $+1$ до -1.

При параллельном включении компонентов $x = +1$ и выражение (6.5) имеет вид

$$\varepsilon = \theta_1\varepsilon_1 + \theta_2\varepsilon_2.$$

При последовательном включении компонентов, когда $x = -1$,

$$1/\varepsilon = \theta_1/\varepsilon_1 + \theta_2/\varepsilon_2.$$

Если оба компонента распределены хаотически (что имеет место в ряде интересующих нас технических диэлектриков, например, в керамике), то после преобразования* уравнения Лихтенеккера и подстановки $x = 0$, получим

$$\ln \varepsilon = \theta_1 \ln \varepsilon_1 + \theta_2 \ln \varepsilon_2. \tag{6.6}$$

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости сложного диэлектрика определяют дифференцированием уравнения (6.6) по температуре:

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\theta_1}{\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon_1}{dT} + \frac{\theta_2}{\varepsilon_2}\frac{d\varepsilon_2}{dT};$$

$$\alpha_\varepsilon = \theta_1\alpha_{\varepsilon_1} + \theta_2\alpha_{\varepsilon_2}.$$

§ 6.2. ТОКИ СМЕЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные понятия

Поляризационные процессы смещения любых зарядов в веществе, протекая во времени до момента установления и получения равновесного состояния, обусловливают появление *поляризационных токов*, или *токов смещения* в диэлектриках. Токи смещения упруго связанных зарядов при электронной и ионной поляризациях настолько кратковременны, что их обычно не удается зафиксировать прибором.

Токи смещения при различных видах замедленной поляризации, наблюдаемые у многих технических диэлектриков, называют абсорбционными токами (или токами абсорбции) $I_{аб}$.

При постоянном напряжении абсорбционные токи, меняя свое направление, проходят только в периоды включения и выключения напряжения. При переменном напряжении они имеют место в течение всего времени нахождения материала в электрическом поле.

Наличие в технических диэлектриках небольшого числа свободных зарядов, а также инжекция их из электродов приводят к возникновению небольших *токов сквозной электропроводности* (или сквозных токов).

Таким образом, полная плотность тока в диэлектрике, называемого *током утечки*, представляет собой сумму плотностей токов абсорбционного и сквозного:

$$\mathbf{J}_{ут} = \mathbf{J}_{аб} + \mathbf{J}_{ск}.$$

Плотность тока смещения определяется скоростью изменения вектора электрического смещения (индукции) D:

$$\mathbf{J}_{см} = d\mathbf{D}/dt \approx \mathbf{J}_{аб},$$

включающего в себя мгновенные (электронное, ионное) и замедленные смещения зарядов. На рис. 6.10 показана зависимость от времени плотности тока и емкости конденсатора с диэлектриком, характеризующимся наличием мгновенных и замедленных (релаксационных) механизмов

---

* Преобразование: $y = a^x$; $y' = a^x \ln a$.

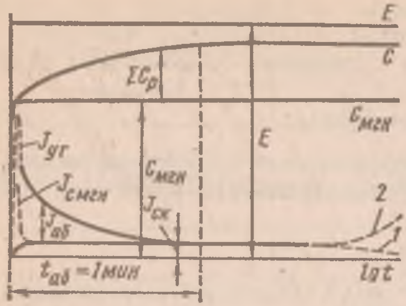


Рис. 6.10. Зависимости емкости и плотности тока от времени в конденсаторе с диэлектриком, обладающим различными механизмами поляризации и сквозной электропроводностью (электрическое поле прикладывается мгновенно и в дальнейшем с течением времени не изменяется):

$\Sigma C_р$ — емкость, обусловленная замедленными (релаксационными) механизмами поляризации; $C_{мгн}$ — емкость от мгновенных механизмов поляризации

поляризации, при мгновенном и длительном приложении электрического поля.

Из рисунка видно, что после завершения процессов поляризации через диэлектрик проходит только сквозной ток.

Проводимость диэлектрика при постоянном напряжении определяется по сквозному току, который сопровождается выделением и нейтрализацией зарядов на электродах. При переменном напряжении активная проводимость определяется не только сквозным током, но и активными составляющими поляризационных токов.

В большинстве случаев электропроводность диэлектриков ионная, реже — электронная.

Сопротивление диэлектрика, заключенного между двумя электродами, при постоянном напряжении, т. е. сопротивление изоляции $R_{из}$, можно вычислить по формуле

$$R_{из} = U/(I_{ут} - \Sigma I_{пол}),$$

где U — приложенное напряжение; $I_{ут}$ — наблюдаемый ток утечки; $\Sigma I_{пол} = I_{аб}$ — сумма токов, вызванных замедленными механизмами поляризации, ток абсорбции.

У твердых изоляционных материалов различают *объемную* и *поверхностную электропроводности.*

Для сравнительной оценки объемной и поверхностной электропроводности разных материалов используют также удельное объемное ρ и удельное поверхностное ρ_S сопротивления.

Удельное объемное сопротивление ρ численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно выделенного из исследуемого материала, если ток проходит через две противоположные грани этого куба; ρ выражают в Ом·м; 1 Ом·м = 100 Ом·см.

В случае плоского образца материала при однородном поле удельное объемное сопротивление рассчитывают по формуле

$$\boxed{\rho = R\,\frac{S}{h}\,,}$$

где R — объемное сопротивление, Ом; S — площадь электрода, м²; h — толщина образца, м.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S численно равно сопротивлению квадрата (любых размеров), мысленно выделенного на поверхности материала, если ток проходит через две противоположные

стороны этого квадрата (ρ_S выражают в омах):

$$\rho_S = R_S \frac{d}{l},$$

где R_S — поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной d, отстоящими друг от друга на расстоянии l (рис. 6.11).

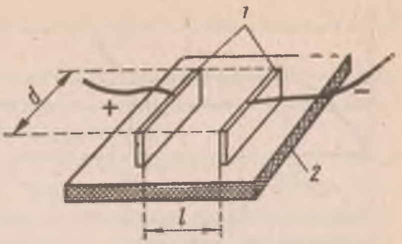


Рис. 6.11. Эскиз размещения электродов (*1*) на поверхности образца из электроизоляционного материала (*2*) при измерении ρ_s

По удельному объемному сопротивлению можно определить удельную объемную проводимость $\gamma = 1/\rho$ и соответственно удельную поверхностную проводимость $\gamma_S = 1/(\rho_S)$.

Полная проводимость твердого диэлектрика, соответствующая его сопротивлению $R_{из}$, складывается из объемной и поверхностной проводимостей.

Произведение сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость называют *постоянной времени* конденсатора: $\tau_0 = R_{из}C$. Легко показать, что в системе СИ

$$\tau_0 = R_{из}C = 0{,}884 \cdot 10^{-11}\rho\varepsilon. \tag{6.7}$$

Электропроводность диэлектриков зависит от их агрегатного состояния, а также от влажности и температуры окружающей среды.

При длительной работе под напряжением сквозной ток через твердые или жидкие диэлектрики с течением времени может уменьшаться или увеличиваться, как показано на рис. 6.10. Уменьшение сквозного тока со временем говорит о том, что электропроводность материала была обусловлена ионами посторонних примесей и уменьшалась за счет электрической очистки образца (кривая *1*). Увеличение тока со временем (кривая *2*) свидетельствует об участии в нем зарядов, которые являются структурными элементами самого материала, и о протекающем в диэлектрике необратимом процессе старения под напряжением, способном постепенно привести к разрушению — пробою диэлектрика.

Электропроводность газов

Газы при небольших значениях напряженности электрического поля обладают очень малой проводимостью. Ток в газах может возникнуть только при наличии в них ионов или свободных электронов. Ионизация нейтральных молекул газа возникает либо под действием внешних факторов, либо вследствие соударений ионизированных частиц самого газа, ускоренных электрическим полем, с молекулами газа (*ударная ионизация*).

Внешними факторами, вызывающими ионизацию газа, являются рентгеновские, ультрафиолетовые и космические лучи, радиоактивное излучение, а также термическое воздействие (сильный нагрев газа).

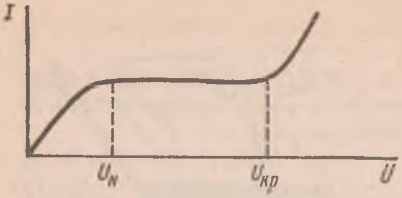


Рис. 6.12. Зависимость тока от напряжения для газа

Одновременно с процессом ионизации, при котором происходит образование положительных и отрицательных ионов или электронов, часть положительных ионов, соединяясь с отрицательными частицами, образует нейтральные молекулы. Этот процесс называют *рекомбинацией*.

Наличие рекомбинации препятствует безграничному росту числа ионов в газе и объясняет установление определенной концентрации ионов спустя короткое время после начала действия внешнего ионизатора.

Предположим, что ионизированный газ находится между двумя плоскими параллельными электродами, к которым приложено электрическое напряжение. Ионы под влиянием напряжения перемещаются, и в цепи возникает ток. Часть ионов нейтрализуется на электродах, часть исчезает за счет рекомбинации.

На рис. 6.12 показана зависимость тока от напряжения для газа. Начальный участок кривой до напряжения $U_н$ соответствует выполнению закона Ома, когда число положительных и отрицательных ионов n можно считать не зависящим от напряжения. В газовом промежутке ток пропорционален напряжению, плотность тока пропорциональна напряженности поля.

По мере возрастания приложенного напряжения ионы уносятся к электродам, не успевая рекомбинировать, и при некотором напряжении все ионы, создаваемые в газовом промежутке, разряжаются на электродах. Дальнейшее увеличение напряжения уже не вызовет возрастания тока, что соответствует горизонтальному участку кривой рис. 6.12 (ток насыщения при напряжениях от $U_н$ до $U_{кр}$). Ток насыщения для воздуха в нормальных условиях и расстояния между электродами 1 см наблюдаются при напряженностях поля около 0,6 В/м.

Плотность тока насыщения в воздухе весьма мала и составляет около 10^{-15} А/м². Поэтому воздух можно рассматривать как совершенный диэлектрик, до тех пор, пока не создадутся условия для появления ударной ионизации. Ток при увеличении напряжения остается постоянным, пока ионизация осуществляется под действием внешних факторов. При возникновении ударной ионизации (выше $U_{кр}$ на рис. 6.12) ток начинает быстро увеличиваться с возрастанием напряжения.

Электропроводность жидких диэлектриков

Электропроводность жидких диэлектриков тесно связана со строением молекул жидкости. В неполярных жидкостях электропроводность определяется наличием диссоциированных примесей, в том числе влаги. В полярных жидкостях электропроводность зависит не только от примесей; иногда она вызывается диссоциацией молекул самой жидкости.

Ток в жидкости может быть обусловлен как передвижением ионов,

так и перемещением относительно крупных заряженных коллоидных частиц.

Невозможность полного удаления способных к диссоциации примесей из жидкого диэлектрика затрудняет получение электроизоляционных жидкостей с малой удельной проводимостью.

Полярные жидкости по сравнению с неполярными всегда имеют повышенную удельную проводимость, причем возрастание диэлектрической проницаемости приводит к росту проводимости. Сильнополярные жидкости отличаются настолько высокой удельной проводимостью, что рассматриваются уже не как жидкие диэлектрики, а как проводники с ионной электропроводностью.

Очистка жидких диэлектриков от содержащихся в них примесей дает заметное повышение их удельного объемного сопротивления.

Удельная проводимость любой жидкости в значительной степени зависит от температуры. С увеличением температуры в результате уменьшения вязкости возрастает подвижность ионов и может увеличиваться степень тепловой диссоциации. Эти факторы влияют на увеличение удельной проводимости: $\gamma = A\exp(-a/T)$, где A и a — постоянные, характеризующие материал.

Электропроводность твердых диэлектриков

Электропроводность твердых тел обусловлена как передвижением ионов самого диэлектрика, так и ионов случайных примесей, а у некоторых материалов может быть вызвана наличием свободных электронов.

Вид электропроводности устанавливают экспериментально, используя закон Фарадея. Ионная электропроводность сопровождается переносом вещества на электроды. При электронной электропроводности это явление не наблюдается.

В процессе прохождения электрического тока через твердый диэлектрик содержащиеся в нем ионы примесей могут частично удаляться, выделяясь на электродах; последнее с течением времени приводит к уменьшению проводимости и тока (см. рис. 6.10).

В твердых диэлектриках ионного строения электропроводность обусловлена главным образом перемещением ионов, вырываемых из решетки под влиянием флуктуаций теплового движения. При низких температурах передвигаются слабо закрепленные ионы, в частности ионы примесей. При высоких температурах движутся основные ионы кристаллической решетки.

В диэлектриках с атомной или молекулярной решеткой электропроводность зависит от наличия примесей.

Удельная проводимость (в См·м$^{-1}$) при температуре T

$$\gamma = qN_т\mu_т. \tag{6.8}$$

где q — заряд носителя; Кл; $N_т$ — число носителей в единице объема (концентрация), м$^{-3}$; $\mu_т$ — подвижность, м^2/(В·с).

При относительно невысоких напряженностях электрического поля концентрация носителей заряда и подвижность μ не зависят от

E, т. е. скорость их перемещения v пропорциональна напряженности поля: $v = \mu E$ — соблюдается закон Ома.

Подвижность электронов на много порядков больше, чем подвижность ионов. В двуокиси титана, например, подвижность электронов составляет около 10^{-4} м²/(В·с), тогда как подвижность ионов в алюмосиликатной керамике всего 10^{-13}—10^{-16} м²/(В·с). В диэлектрике с электронной электропроводностью концентрация электронов в 10^{9}—10^{12} раз меньше, чем концентрация носителей в диэлектрике с ионной электропроводностью при одинаковом заряде носителей и одинаковом значении удельной проводимости.

При ионной электропроводности число диссоциированных ионов находится в экспоненциальной зависимости от температуры:

$$N_т = N \exp\left[-Э_д/(kT)\right],$$

где N — общее число ионов в 1 м³; $Э_д$ — энергия диссоциации; kT — тепловая энергия.

Подвижность иона также выражается экспоненциальной зависимостью от температуры:

$$\mu_т = \mu_{max} \exp\left[-Э_{пер}/(kT)\right],$$

где μ_{max} — предельная подвижность иона; $Э_{пер}$ — энергия перемещения иона, определяющая переход его из одного неравновесного положения в другое.

Подставляя $N_т$ и $\mu_т$ в формулу для удельной проводимости (6.8) и объединяя постоянные N, q и μ_{max} одним коэффициентом A, имеем

$$\gamma = A \exp(-b/T), \qquad (6.9)$$

где

$$b = (Э_д + Э_{пер})/k.$$

Формула показывает, что чем больше значения энергии диссоциации и перемещения, тем резче изменяется проводимость при изменении температуры.

Ввиду того, что обычно $Э_д \gg Э_{пер}$, температурная зависимость проводимости определяется главным образом изменением концентрации носителей. Величина b для твердых веществ лежит в пределах 10000—22000 К.

Если в диэлектрике ток обусловлен передвижением разнородных ионов, выражение (6.89) принимает вид

$$\boxed{\gamma = \Sigma A_i \exp\left[-Э_i/(kT)\right].}$$

В связи с этим кривые логарифмической зависимости удельной проводимости от температуры имеют изломы. При низких температурах электропроводность обусловлена ионизированными примесями, при высоких температурах она становится собственной. В некоторых случаях излом кривой температурной зависимости логарифма удельной проводимости объясняется тем, что ионы основного вещества имеют различные энергии диссоциации.

Практически при рассмотрении зависимостей γ и ρ от температуры можно использовать приближенные формулы вида

$$\gamma = \gamma_0 \exp [\alpha_\gamma (T - T_0)]; \quad (6.10)$$

$$\rho = \rho_0 \exp [\alpha_\rho (T - T_0)],$$

где γ_0 — удельная объемная проводимость при $T = T_0$; ρ_0 — удельное объемное сопротивление при $T = T_0$; $|\alpha_\gamma| = |\alpha_\rho|$— соответствующие температурные коэффициенты.

Собственная электропроводность твердых тел и изменение ее в зависимости от температуры определяются структурой вещества и его составом.

В телах кристаллического строения с ионной решеткой электропроводность связана с валентностью ионов. Кристаллы с одновалентными ионами обладают большей удельной проводимостью, чем кристаллы с многовалентными ионами. Так, для кристалла $NaCl$ удельная проводимость значительно больше, чем для кристаллов MgO или Al_2O_3.

В анизотропных кристаллах удельная проводимость неодинакова по разным его осям. Например, в кварце удельная проводимость в направлении, параллельном главной оси, примерно в 1000 раз больше, чем в направлении, перпендикулярном этой оси.

В кристаллических телах с молекулярной решеткой (сера, алмаз) удельная проводимость мала и определяется в основном примесями.

У твердых пористых диэлектриков при наличии в них влаги даже в ничтожных количествах значительно увеличивается удельная проводимость. Высушивание материалов повышает их электрическое сопротивление, но при нахождении высушенных материалов во влажной среде сопротивление вновь уменьшается.

Наиболее заметное снижение удельного объемного сопротивления под влиянием влажности наблюдается у пористых материалов, которые содержат растворимые в воде примеси, создающие электролиты с высокой проводимостью. Для уменьшения влагопоглощения и влагопроницаемости пористые изоляционные материалы подвергают пропитке.

При больших напряженностях электрического поля необходимо учитывать возможность появления в твердых диэлектриках электронного тока, быстро возрастающего с увеличением напряженности поля, в результате чего наблюдается отступление от закона Ома.

Поверхностная электропроводность твердых диэлектриков

Поверхностная электропроводность обусловлена наличием влаги, загрязнениями и различными дефектами поверхности диэлектрика. Вода обладает, как указывалось, значительной проводимостью. Достаточно тончайшего слоя влаги на поверхности диэлектрика, чтобы обнаружить заметную проводимость, которая определяется в основном толщиной этого слоя.

Однако, поскольку сопротивление адсорбированной пленки влаги связано с природой материала, на поверхности которого она находится, удельную поверхностную проводимость обычно рассматривают как свойство самого диэлектрика.

Адсорбция влаги на поверхности диэлектрика находится в тесной зависимости от относительной влажности окружающей среды. Поэтому относительная влажность является решающим фактором, определяющим значение удельной поверхностной проводимости диэлектрика.

Удельная поверхностная проводимость тем ниже, чем меньше полярность вещества и чем чище поверхность диэлектрика. Причем наличие загрязнений на поверхности относительно мало сказывается на удельной поверхностной проводимости *гидрофобных* диэлектриков и сильно влияет на проводимость *гидрофильных* диэлектриков.

К первым в основном относятся неполярные диэлектрики, чистая поверхность которых не смачивается водой, ко вторым — полярные и ионные диэлектрики со смачиваемой поверхностью. Наиболее значительное увеличение удельной поверхностной проводимости имеет место у полярных диэлектриков, частично растворимых в воде, у которых на поверхности образуется пленка электролита. Кроме того, к поверхности полярных диэлектриков могут прилипать различные загрязнения, также приводящие к росту поверхностной проводимости. Высокой поверхностной проводимостью обладают и объемно-пористые материалы, так как процесс поглощения влаги в глубь материала стимулирует также и образование ее пленки на поверхности диэлектрика.

С целью уменьшения поверхностной проводимости применяют различные приемы очистки поверхности — промывку спиртом, водой с последующей просушкой и т. п. Наиболее эффективной очисткой поверхности достаточно нагревостойкого изделия, не впитывающего воду, является продолжительное кипячение в дистиллированной воде. Покрытие керамики и стекол пленками кремнийорганических лаков способствует сохранению низкой поверхностной проводимости изделий во влажной среде.

§ 6.3. ПОТЕРИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Основные понятия

Диэлектрическими потерями называют электрическую мощность, затрачиваемую на нагрев диэлектрика, находящегося в электрическом поле.

Потери энергии в диэлектриках наблюдаются как при переменном, так и при постоянном напряжении, поскольку в технических материалах обнаруживается сквозной ток утечки, обусловленный электропроводностью. При постоянном напряжении, когда нет периодической поляризации, качество материала характеризуется, как указывалось, значениями удельных объемного и поверхностного сопротивлений, которые определяют значение $R_{из}$ (см. рис. 6.1).

При воздействии переменного напряжения на диэлектрик в нем кроме сквозной электропроводности могут проявляться другие механизмы превращения электрической энергии в тепловую. Поэтому качество материала недостаточно характеризовать только сопротивлением изоляции.

В инженерной практике чаще всего для характеристики способности диэлектрика рассеивать энергию в электрическом поле используют угол диэлектрических потерь, а также тангенс этого угла.

Углом диэлектрических потерь δ называют угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз φ между током и напряжением в емкостной цепи.

В случае идеального диэлектрика вектор тока в такой цепи опережает вектор напряжения на угол 90°; при этом угол δ равен нулю. Чем больше рассеивается в диэлектрике мощность, тем меньше угол сдвига фаз φ и тем больше угол диэлектрических потерь δ и его функция $\operatorname{tg}\delta$.

Тангенс угла диэлектрических потерь непосредственно входит в формулу для рассеиваемой в диэлектрике мощности, поэтому практически наиболее часто пользуются этой характеристикой.

Рассмотрим схему, эквивалентную конденсатору с диэлектриком, обладающим потерями. Эта схема должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы активная мощность, расходуемая в данной схеме, была равна мощности, рассеиваемой в диэлектрике конденсатора, а ток был бы сдвинут относительно напряжения на тот же угол, что и в рассматриваемом конденсаторе.

Поставленную задачу можно решить, заменив конденсатор с потерями идеальным конденсатором с параллельно включенным активным сопротивлением (параллельная схема) или конденсатором с последовательно включенным сопротивлением (последовательная схема). Такие эквивалентные схемы, конечно, не дают объяснения механизма диэлектрических потерь и введены только условно.

Параллельная и последовательная эквивалентные схемы представлены на рис. 6.13. Там же даны соответствующие диаграммы токов и напряжений. Обе схемы эквивалентны друг другу, если при равенстве полных сопротивлений $Z_1 = Z_2 = Z$ равны соответственно их активные и реактивные составляющие. Это условие будет соблюдено, если углы сдвига тока относительно напряжения равны и значения активной мощности одинаковы.

Для параллельной схемы из векторной диаграммы

$$\operatorname{tg}\delta = I_a/I_c = 1/(\omega C_p R); \qquad (6.11)$$

$$P_a = UI_a = U^2 \omega C_p \operatorname{tg}\delta; \qquad (6.12)$$

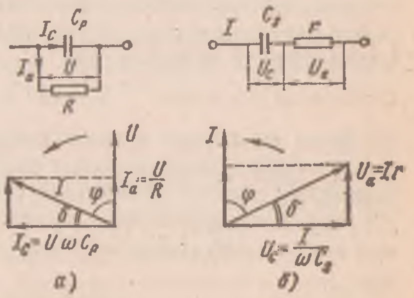


Рис. 6.13. Параллельная (*а*) и последовательная (*б*) эквивалентные схемы диэлектрика с потерями и векторные диаграммы для них

для последовательной схемы

$$\operatorname{tg}\delta = U_a/U_c = \omega C_s r, \qquad (6.13)$$

$$P_a = IU_a = I^2 r = \frac{U^2 r}{x^2 + r^2} = \frac{U^2 r}{x^2(1 + r^2/x^2)} = \frac{U^2 \omega C_s \operatorname{tg}\delta}{1 + \operatorname{tg}^2\delta}. \qquad (6.14)$$

Приравнивая выражения (6.12) и (6.14), а также (6.11) и (6.13), найдем соотношения между C_p и C_s и между R и r:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2\delta}, \qquad (6.15)$$

$$R = r\left(1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2\delta}\right). \qquad (6.16)$$

Для доброкачественных диэлектриков можно пренебречь значением $\operatorname{tg}^2\delta$ по сравнению с единицей в формуле (6.15) и считать $C_p \approx C_s = C$. Выражения для мощности, рассеиваемой в диэлектрике, в этом случае будут также одинаковы у обеих схем:

$$P_a = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta, \qquad (6.17)$$

где P_a выражено в Вт; U — в В; ω — в $с^{-1}$; C — в Ф.

Следует отметить, что при переменном напряжении в отличие от постоянного емкость диэлектрика с большими потерями становится условной величиной и зависит от выбора той или иной эквивалентной схемы. Отсюда и диэлектрическая проницаемость материала с большими потерями при переменном напряжении также условна.

Для большинства диэлектриков параметры эквивалентной схемы зависят от частоты. Поэтому, определив каким-либо методом значения емкости и эквивалентного сопротивления для данного конденсатора при некоторой частоте, нельзя использовать эти параметры для расчета угла потерь при другой частоте. Такой расчет справедлив только в отдельных случаях, когда эквивалентная схема имеет определенное физическое обоснование. Так, если для данного диэлектрика известно, что потери в нем определяются только потерями от сквозной электропроводности в широком диапазоне частот, то угол потерь конденсатора с таким диэлектриком может быть вычислен для любой частоты, лежащей в этом диапазоне, по формуле (6.11). Потери в таком конденсаторе определяются выражением

$$P_a = U^2/R. \qquad (6.18)$$

Если же потери в конденсаторе обусловлены главным образом сопротивлением подводящих и соединительных проводов, а также сопротивлением самих электродов (обкладок), например, тонким слоем серебра в слюдяном или керамическом конденсаторе, то рассеиваемая мощность в нем возрастет с частотой пропорционально квадрату частоты:

$$P_a = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta = U^2 \omega^2 C^2 r. \qquad (6.19)$$

Из выражения (6.19) можно сделать весьма важный практический вывод: конденсаторы, предназначенные для работы на высокой частоте,

должны иметь по возможности малое сопротивление как электродов, так и соединительных проводов и переходных контактов.

В большинстве случаев механизм потерь в конденсаторе сложный и его нельзя свести только к потерям от сквозной электропроводности или к потерям в контакте. Поэтому параметры конденсатора необходимо определять при той частоте, при которой он будет использован.

Диэлектрические потери, отнесенные к единице объема диэлектрика, называют удельными потерями. Их можно рассчитать по формуле

$$p = \frac{P_а}{V} = \frac{U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta}{Sh} = \frac{U^2 \omega \varepsilon \varepsilon_0 S \operatorname{tg}\delta}{Shh} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg}\delta E^2, \qquad (6.20)$$

где V — объем диэлектрика между плоскими электродами, м^3; E — напряженность электрического поля, В/м.

Произведение $\varepsilon \operatorname{tg}\delta = \varepsilon''$ называют *коэффициентом диэлектрических потерь.*

Из выражения (6.20) следует, что при заданных частоте и напряженности электрического поля удельные диэлектрические потери в материале пропорциональны коэффициенту потерь.

В электродинамике при описании взаимодействия электромагнитного поля с веществом часто используют величину, называемую комплексной диэлектрической проницаемостью:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon''. \qquad (6.21)$$

Чтобы уяснить это понятие, воспользуемся одним из фундаментальных уравнений электродинамики (первым уравнением Максвелла), устанавливающим связь между изменениями электрического и магнитного полей:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{J} + \mathbf{J}_{см} = \gamma \mathbf{E} + \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \qquad (6.22)$$

Приведенное уравнение подтверждает тот факт, что магнитное поле отлично от нуля как при перемещении электрических зарядов (т. е. при наличии тока сквозной электропроводности через вещество), так и при изменении напряженности электрического поля во времени (т. е. при наличии тока смещения).

В однородных идеальных диэлектриках сквозной ток отсутствует, т. е. $\gamma = 0$. Для случая гармонического изменения поля уравнения (6.22) можно записать в комплексной форме:

$$\operatorname{rot} \dot{H} = j\omega\varepsilon_0\varepsilon \dot{E}. \qquad (6.23)$$

Если же имеем дело с несовершенным диэлектриком, обладающим заметными диэлектрическими потерями, то уравнение полного тока приобретает более сложный вид:

$$\operatorname{rot} \dot{H} = (\gamma_f + j\omega\varepsilon_0\varepsilon) \dot{E}, \qquad (6.24)$$

где γ_f — полная удельная активная проводимость на данной частоте, учитывающая как сквозную электропроводность, так и активные составляющие поляризационных токов.

Задачу о распространении электромагнитного поля в частично проводящей среде можно свести к случаю идеального диэлектрика, если в уравнение (6.24) ввести комплексную диэлектрическую проницаемость:

$$\text{rot}\ \dot{H} = j\,\omega\,\varepsilon_0\,\tilde{\varepsilon}\,\dot{E}, \qquad (6.25)$$

где

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - j\gamma_f/(\omega\varepsilon_0). \qquad (6.26)$$

Из сопоставления (6.21) и (6.26) следует, что действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = \varepsilon$, а мнимая $\varepsilon'' = \gamma_f/(\omega\varepsilon_0)$.

Ранее было показано, что $\text{tg}\delta$ есть отношение активной составляющей проводимости к емкостной составляющей (рис. 6.13,*а*). Поэтому для плоского конденсатора при данной частоте справедливо соотношение

$$\text{tg}\,\delta = \frac{\gamma_f S/h}{\omega\varepsilon\varepsilon_0 S/h} = \frac{\gamma_f}{\omega\varepsilon_0\varepsilon} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}.$$

Из выражений (6.17) и (6.20) ясно, что диэлектрические потери имеют важное значение для материалов, используемых в установках высокого напряжения, в высокочастотной аппаратуре и особенно в высоковольтных, высокочастотных устройствах, поскольку значение диэлектрических потерь пропорционально квадрату приложенного к диэлектрику напряжения и частоте.

Материалы, предназначенные для применения в указанных условиях, должны отличаться малыми значениями угла потерь и диэлектрической проницаемости, так как в противном случае мощность, рассеиваемая в диэлектрике, может достигнуть недопустимо больших значений.

Большие диэлектрические потери в электроизоляционном материале вызывают сильный нагрев изготовленного из него изделия и могут привести к его тепловому разрушению.

Если диэлектрик используется в колебательном контуре, то диэлектрические потери препятствуют достижению высокой добротности (острой настройки на резонанс), так как с увеличением эквивалентного сопротивления потерь усиливается затухание колебаний в контуре.

Виды диэлектрических потерь

Диэлектрические потери по их физической природе и особенностям подразделяют на четыре основных вида: 1) потери на электропроводность; 2) релаксационные потери; 3) ионизационные потери; 4) резонансные потери.

Потери на электропроводность обнаруживаются в диэлектриках, имеющих заметную электропроводность, объемную или поверхностную. Если при этом потери от других механизмов несущественны, то частотные зависимости P_a и $\text{tg}\delta$, как упоминалось, могут быть получены при использовании параллельной эквивалентной схемы замещения реального диэлектрика. Они показаны на рис. 6.14,*а*. Диэлектрические по-

тери этого вида не зависят от частоты приложенного напряжения; tgδ уменьшается с частотой по гиберболическому закону. Значение тангенса угла диэлектрических потерь при данной частоте может быть вычислено по формуле

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1{,}8\cdot 10^{10}}{\varepsilon f \rho}, \qquad (6.27)$$

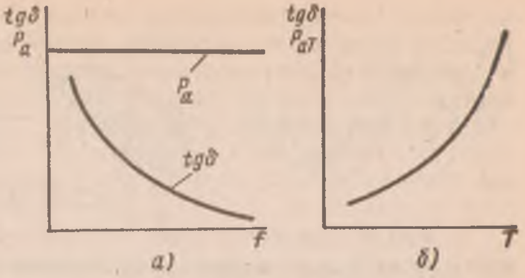


Рис. 6.14. Частотные (*а*) и температурные (*б*) зависимости потерь на электропроводность

если известно ρ, измеренное на постоянном токе, и ε, измеренная при данной частоте. Потери сквозной электропроводности возрастают с ростом температуры по экспоненциальному закону:

$$P_{aT} = A\ \exp\ (-b/T),$$

где A, b — постоянные материала.

В зависимости от температуры tgδ изменяется по тому же закону, так как можно считать, что реактивная мощность ($U^2\omega C$) от температуры практически не зависит.

Релаксационные потери обусловлены активными составляющими поляризационных токов. Они характерны для диэлектриков, обладающих замедленными видами поляризации, и проявляются в области достаточно высоких частот, когда сказывается отставание поляризации от изменения поля. Рассмотрим происхождение релаксационных потерь на примере дипольно-релаксационной поляризации полярных жидкостей, где физическая картина более проста и отчетлива.

При воздействии на диэлектрик синусоидального напряжения высокой частоты дипольные молекулы не успевают ориентироваться в вязкой среде и следовать за изменением поля. Отставание поляризации можно охарактеризовать зависимостями, показанными на рис. 6.15,*а*. Оно выражается в появлении некоторого угла фазового запаздывания ψ между поляризованностью диэлектрика $P_{\text{др}}$ и напряженностью поля.

С помощью кривых рис. 6.15,*а* легко показать, что зависимость $P_{\text{др}}$ (E) при наличии фазового сдвига между ними имеет форму эллипса (рис. 6.15,*б*). Интеграл по замкнутому контуру *обгео*, т. е. площадь петли переполяризации, характеризует энергию, затрачиваемую электрическим полем на поляризацию единицы объема диэлектрика за один период:

$$Э_{\text{др}} = \oint P_{\text{др}} dE \sim \varepsilon''.$$

При неизменной напряженности поля площадь петли зависит от амплитудного значения поляризованности $P_{\text{др}}$ и угла фазового сдвига ψ, которые в свою очередь определяются соотношением времени релаксации τ_0 и периода изменения поля. Если выполняется условие

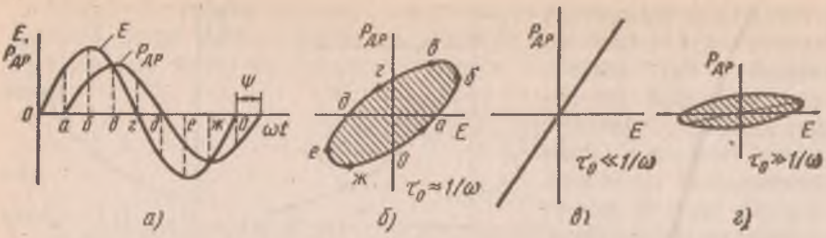


Рис. 6.15. Пояснение механизма релаксационных потерь в диэлектриках

$\tau_0 << 1/\omega$, то за время каждого полупериода поляризация получает полное развитие, ее отставание от изменения поля практически отсутствует. При этом эллипс, характеризующий зависимость $P_{\text{др}}$ (E), вырождается в прямую линию (рис. 6.15, *в*), т. е. $\oint P_{\text{др}} dE \approx 0$. Таким образом, если нет запаздывания поляризации по отношению к полю, то нет и релаксационных потерь.

В противоположном случае, когда $\tau_0 >> 1/\omega$, релаксационная поляризация выражена очень слабо, т. е. средний угол поворота диполей за короткое время полупериода оказывается весьма незначительным. Поэтому потери энергии за период будут также малы (рис. 6.15, *г*). Максимуму потерь соответствуют такие условия, при которых период изменения поля сравним со временем установления поляризации τ_0 (рис. 6.15, *б*).

Рассмотренный механизм релаксационных потерь позволяет объяснить температурную и частотную зависимости $\text{tg}\delta_{\text{др}}$, которые отличаются наличием взаимосвязанных максимумов (рис. 6.16, *а*, *б*).

При низкой температуре из-за большой вязкости жидкого диэлектрика велико время релаксации поляризации ($\tau_0 >> 1/\omega$), возможности поворота диполей в вязкой среде крайне ограничены. Поэтому амплитудное значение поляризованности $P_{\text{др}}$ оказывается незначи-

Рис. 6.16. Особенности релаксационных потерь в диэлектриках

тельным; соответственно, мал и тангенс угла диэлектрических потерь. С повышением температуры вязкость жидкости уменьшается, а время релаксации приближается к времени периода изменения поля. Дипольно-релаксационная поляризация получает большее развитие, благодаря чему возрастает $tg\delta_{др}$. При еще более высоких температурах время релаксации становится существенно меньше времени периода изменения напряженности поля. Поэтому практически исчезает запаздывание поляризации относительно поля (т. е. уменьшается угол отставания по фазе ψ) и уменьшаются релаксационные потери.

С повышением частоты максимум $tg\delta_{др}$ смещается в область более высокой температуры. Это связано с тем, что при меньшем времени полупериода инерционность поворота диполей будет сказываться даже при малых τ_0, т. е. при более высоких температурах.

На рис. 6.16,*б* приведены два максимума частотной зависимости $tg\delta_{др}$ при двух температурах; еще раз подчеркивается различие в частотных зависимостях $tg\delta_{др}$ и активной мощности $P_{а\ др}$ (на рисунке кривая $P_{а\ др}$ дана только для температуры T_2). Возрастание потерь с ростом частоты обусловлено усиливающимся отставанием поляризации от изменения поля (возрастает угол ψ). Когда же частота становится настолько велика, что $\tau_0 >> 1/\omega$, дипольно-релаксационная поляризация выражена очень слабо, т. е. амплитудное значение поляризованности $P_{др}$ оказывается незначительным. Поэтому малы потери энергии за период $Э_{др}$, а соответственно мало значение $tg\delta_{др}$, характеризующего эти потери. Однако на высоких частотах велико число циклов поляризации диэлектрика в единицу времени и активная мощность, выделяющаяся в диэлектрике, остается практически постоянной, несмотря на уменьшение $tg\delta_{др}$ с ростом частоты, что находится в соответствии с формулой (6.17).

На рис. 6.16, *в* показано взаимное расположение частотных зависимостей трех параметров диэлектрика $\varepsilon_{др}$, $\varepsilon''_{др}$ и $tg\delta_{др}$ характеризующих дипольно-релаксационную поляризацию. Этот рисунок представляет собой выборку узкого частотного диапазона из широкого спектра частот, охватываемого рис. 6.3.

Рис. 6.16, *г—е* характеризует изменение потерь с учетом вкладов релаксационного механизма и электропроводности диэлектрика.

Релаксационные потери наблюдаются и у линейных диэлектриков с ионно-релаксационным и электронно-релаксационным механизмами поляризации.

Потери, обусловленные миграционной поляризацией, имеются в материалах со случайными примесями или отдельными компонентами, намеренно введенными в диэлектрик для требуемого изменения его свойств. Случайными примесями в диэлектрике могут быть, в частности, полупроводящие вещества, например, восстановленные окислы, образовавшиеся в диэлектрике или попавшие в него в процессе изготовления. Ввиду разнообразия структуры неоднородных диэлектриков и особенностей содержащихся в них компонентов не существует общей формулы расчета диэлектрических потерь.

Ионизационные потери свойственны диэлектрикам в газообразном состоянии. Механизм этого вида потерь приведен далее при рассмот-

рении диэлектрических потерь в связи с агрегатным состоянием вещества.

Резонансные потери (см. рис. 6.3) наблюдаются в некоторых газах при строго определенной частоте и выражаются в интенсивном поглощении энергии электромагнитного поля. Резонансные потери возможны и в твердых телах, если частота вынужденных колебаний, вызываемая электрическим полем, совпадает с частотой собственных колебаний частиц твердого вещества. Наличие максимума в частотной зависимости tgδ характерно и для резонансного механизма потерь, однако при изменении температуры максимум не смещается.

Диэлектрические потери в зависимости от агрегатного состояния вещества

Природа диэлектрических потерь в электроизоляционных материалах различна в зависимости от состояния вещества: газообразного, жидкого, твердого.

Диэлектрические потери в газах. Диэлектрические потери в газах при напряженностях поля, лежащих ниже значения, необходимого для развития ударной ионизации молекул газов, очень малы. В этом случае газ можно рассматривать как идеальный диэлектрик.

Источником диэлектрических потерь газа может быть в основном только электропроводность, так как ориентация дипольных молекул газов при их поляризации не сопровождается диэлектрическими потерями. Как известно, все газы отличаются весьма малой проводимостью, и в связи с этим угол диэлектрических потерь у них ничтожно мал, особенно при высоких частотах. Значение tgδ может быть вычислено по формуле (6.27).

Удельное объемное сопротивление газов порядка 10^{16} Ом·м, $\varepsilon \approx 1$ и tgδ при $f = 50$ Гц (при отсутствии ионизации) менее $4 \cdot 10^{-8}$.

При высоких напряжениях и чаще всего в неоднородном поле, когда напряженность в отдельных местах превосходит некоторое критическое значение, молекулы газа ионизируются, вследствие чего в газе возникают *потери на ионизацию*.

Приближенно ионизационные потери могут быть вычислены по формуле

$$\boxed{P_{аи} = A_1 f (U - U_и)^3},$$

где A_1 — постоянный коэффициент; f — частота; U — приложенное напряжение; $U_и$ — напряжение, соответствующее началу ионизации.

Формула справедлива при $U > U_и$ и линейной зависимости tgδ от E. Значение ионизирующего напряжения $U_и$ зависит от давления газа, поскольку развитие ударной ионизации молекул связано с длиной свободного пробега электронов. С увеличением давления газа выше атмосферного значение напряжения начала ионизации возрастает.

Ионизационные потери являются дополнительным механизмом диэлектрических потерь для твердого диэлектрика, содержащего газовые включения. Ионизация газа в таких включениях особенно интенсивно происходит при радиочастотах. На рис. 6.17 показано влия-

ние газовых включений на характер изменения tgδ с увеличением напряжения. При возрастании напряжения свыше $U_и$ (начало ионизации) tgδ растет. При $U > U_1$, когда газ во включениях уже ионизирован, требуется меньшая энергия на дальнейшее развитие процесса и tg δ уменьшается.

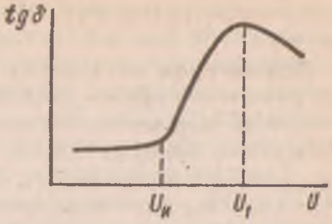


Рис. 6.17. Изменение tgδ в зависимости от напряжения для твердой изоляции с газовыми включениями

Кривую $tg\delta = F(U)$ часто называют *кривой ионизации*. При высоких частотах ионизация и потери в газах возрастают настолько, что это явление может привести к разогреву и разрушению изделий с газовой изоляцией, если напряжение превышает ионизационное значение.

Возникновение ионизации газа, заполняющего поры в твердой изоляции, нередко также приводит к ее разрушению. Ионизация воздуха сопровождается образованием озона и окислов азота, что в одних случаях вызывает химическое разрушение органической изоляции, содержащей газовые включения, в других — цепную реакцию окисления, инициированную бомбардировкой материала заряженными частицами.

Диэлектрические потери в жидких диэлектриках. Если неполярная жидкость не содержит примесей с дипольными молекулами, то потери в них обусловлены только электропроводностью. Удельная проводимость нейтральных чистых жидкостей очень мала, поэтому малы и диэлектрические потери. Примером может служить тщательно очищенное от примесей нефтяное конденсаторное масло, tgδ которого очень мал и поддается расчету по формуле (6.27).

Полярные жидкости в зависимости от условий (температуры, частоты) могут обладать заметными потерями, связанными с дипольно-релаксационной поляризацией, помимо потерь на электропроводность. Удельная проводимость таких жидкостей при комнатной температуре составляет 10^{-10}—10^{-11} См/м.

Дипольно-релаксационные потери, наблюдаемые в вязких жидкостях при переменном напряжении, особенно при высоких частотах, значительно превосходят потери на электропроводность.

Дипольно-релаксационные потери в маловязких жидкостях при низких частотах незначительны и могут быть меньше потерь на электропроводность. При радиочастотах дипольно-релаксационные потери даже в маловязкой жидкости велики и превосходят потери на электропроводность. Ввиду этого полярные жидкости не могут быть использованы при высокой частоте.

Диэлектрические потери в твердых диэлектриках. Диэлектрические потери в твердых диэлектриках зависят от структуры материалов. Различные твердые вещества имеют разный состав и строение; в них возможны все виды диэлектрических потерь.

1. Диэлектрические потери в веществах с молекулярной структурой зависят от вида молекул.

Диэлектрики, имеющие молекулярную структуру с неполярными молекулами и не содержащие примесей, обладают ничтожно малыми диэлектрическими потерями. К таким диэлектрикам относятся сера, церезин, неполярные полимеры — полиэтилен, политетрафторэтилен, полистирол (см. гл. 7) и др. Указанные вещества в связи с их малыми потерями применяют в качестве высокочастотных диэлектриков.

Твердые диэлектрики, состоящие из полярных молекул, представляют собой главным образом органические вещества, широко используемые в технике: полярные полимеры — эпоксидные компаунды, кремнийорганические и феноло-формальдегидные смолы, полиамиды (капрон и т. п.), полиэтилентерефталат (лавсан), гетинакс и др. Все они благодаря присущей им дипольно-релаксационной поляризации имеют большие потери, особенно при радиочастотах.

2. Диэлектрические потери в веществах с ионной структурой зависят от особенностей упаковки ионов в решетке.

В веществах с кристаллической структурой и плотной упаковкой ионов в отсутствие примесей, искажающих решетку, диэлектрические потери весьма малы. При повышенных температурах в этих веществах обнаруживаются потери на электропроводность. К веществам данного типа относятся многочисленные кристаллические неорганические соединения, имеющие большое значение в современном производстве электротехнической керамики, например, корунд, входящий в состав ультрафарфора. Примером соединений такого рода является также каменная соль, чистые кристаллы которой обладают ничтожными потерями; малейшие примеси, искажающие решетку, резко увеличивают диэлектрические потери.

К диэлектрикам, имеющим кристаллическую структуру с неплотной упаковкой ионов, относится ряд кристаллических веществ, характеризующихся релаксационной поляризацией, вызывающей повышенные диэлектрические потери. Многие из них входят в состав керамических масс, изоляторного фарфора, огнеупорной керамики и т. д.

Диэлектрические потери в квазиаморфных веществах с ионной структурой — неорганических стеклах — отличаются некоторыми особенностями. В стеклах за релаксацию ответственны слабосвязанные ионы, совершающие перескоки из одной ячейки пространственной

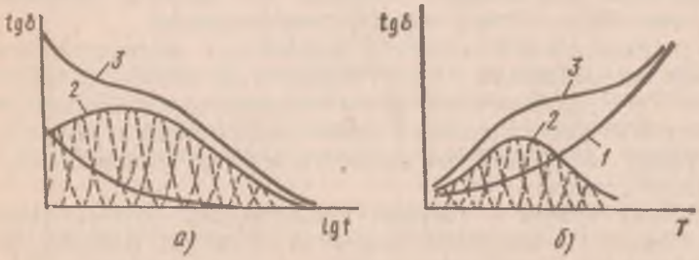


Рис. 6.18. Частотная и температурная зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для неорганического стекла:
1 — потери на электропроводность; 2 — релаксационные потери; 3 — суммарные потери

структурной сетки в другую. Потенциальные барьеры, ограничивающие движение слабосвязанных ионов, неодинаковы вследствие локальных неоднородностей структуры стекла. Поэтому релаксационные потери в стеклах определяются широким *набором времен релаксации*, что приводит к расширению и некоторому сглаживанию максимумов в температурной и частотной зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 6.18). Чем больше набор времени релаксации, тем меньше значение релаксационного максимума, так как уменьшается число релаксаторов каждого типа. Сглаженные максимумы релаксационных потерь могут в значительной мере маскироваться потерями на электропроводность и не проявляться в явном виде.

При очень высоких частотах, приближающихся к частотам собственных колебаний ионов, в стеклах возможны также резонансные потери.

§ 6.4. ПРОБОЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные понятия

Диэлектрик, находясь в электрическом поле, может потерять свойства изоляционного материала, если напряженность поля превысит некоторое критическое значение. Явление образования проводящего канала в диэлектрике под действием электрического поля называют пробоем.

Минимальное, приложенное к диэлектрику напряжение, приводящее к его пробою, называют *пробивным напряжением* $U_{пр}$.

Предпробойное состояние диэлектрика характеризуется резким возрастанием тока, отступлением от закона Ома в сторону увеличения проводимости. Формально за пробивное принимают такое напряжение, при котором $dI/dU = \infty$, т. е. дифференциальная проводимость становится бесконечно большой (рис. 6.19).

Значение пробивного напряжения зависит от толщины диэлектрика h и формы электрического поля, обусловленной конфигурацией электродов и самого диэлектрика. Поэтому оно характеризует не столько свойства материала, сколько способность конкретного образца противостоять сильному электрическому полю. Для сравнения свойств различных материалов более удобной характеристикой является электрическая прочность. Электрической прочностью называют минимальную напряженность однородного электрического поля, приводящую к пробою диэлектрика: $E_{пр} = U_{пр}/h$.

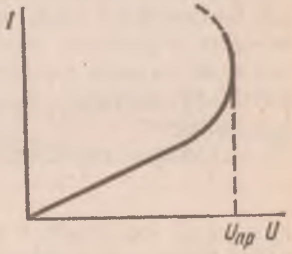


Рис. 6.19. Вольт-амперная характеристика электрической изоляции

Если пробой произошел в газообразном диэлектрике, то благодаря высокой подвижности молекул пробитый участок после снятия напряжения восстанавливает свои электрические свойства. В противоположность этому пробой твердых диэлектри-

ков заканчивается разрушением изоляции. Однако разрушение материала можно предупредить, ограничив нарастание тока при пробое допустимым пределом.

Пробой диэлектриков может возникать в результате чисто электрических, тепловых, а в некоторых случаях и электрохимических процессов, обусловленных действием электрического поля.

В данном параграфе механизмы пробоя диэлектриков рассмотрены в зависимости от агрегатного состояния вещества.

Пробой газов

Воздух является изоляционной средой для различной электронной аппаратуры. В тех случаях, когда аппаратура работает вблизи земной поверхности, физические процессы в воздухе происходят при нормальном атмосферном давлении. Однако в радиоэлектронике приходится встречаться также со свойствами воздуха при значительном разрежении и повышенном давлении.

Пробивная напряженность воздуха в нормальных условиях невелика по сравнению с большинством жидких и твердых диэлектриков. Пробой воздуха и других газов следует рассматривать как следствие развития процессов ударной и фотоионизации.

Механизм пробоя газа. Небольшое количество содержащихся в газе положительных и отрицательных ионов и электронов (см. § 6.2), находящихся, как и нейтральные молекулы газа, в беспорядочном тепловом движении, при воздействии поля получает некоторую добавочную скорость и начинает в зависимости от знака заряда перемещаться в направлении поля или против. При этом заряженная частица приобретает дополнительную энергию $Э = qU_l$, где q — заряд; U_l — разность потенциалов на длине свободного пробега.

Если поле достаточно однородно, то можно считать $U_l = E\bar{l}$, где E — напряженность поля; $\bar{l}$ — среднее расстояние, пройденное заряженной частицей без столкновения, т. е. длина свободного пробега.

Отсюда

$$Э = Eq\bar{l}. \tag{6.28}$$

Дополнительная энергия заряженных частиц сообщается атомам или молекулам газа, с которыми эти частицы сталкиваются. Если энергия достаточно велика, происходит возбуждение атомов, связанное с переходом электрона на более удаленную от ядра орбиту или ионизация молекул, т. е. их расщепление на электроны и положительные ионы.

Условием, определяющим возможность ионизации, является

$$Э \geqslant Э_{и}; \tag{6.29}$$

причем $Э$ включает в себя и энергию теплового движения, обычно небольшую при нормальной температуре.

Из выражений (6.28) и (6.29) имеем

$$\boxed{Eql \geqslant Э_{и}.} \tag{6.30}$$

Энергию ионизации $Э_и$ обычно характеризуют *ионизационным потенциалом* $U_и = Э_и/q$. Ионизационный потенциал различных газов лежит в пределах 4—25 В, что соответствует энергии ионизации от 4 до 25 эВ.

При заданных значениях давления газа и температуры ударная ионизация начинается при определенном значении напряженности поля, поскольку q и $\bar{l}$ постоянны для каждого газа. Эту напряженность поля E называют *начальной напряженностью*, а соответствующее напряжение — начальным.

Наибольшее число актов ионизации приходится на электроны, так как длина свободного пробега их почти на порядок выше, чем у громоздких по размерам ионов, и согласно выражению (6.28) они набирают под воздействием поля бо́льшую энергию. Кроме того, электроны по сравнению с ионами обладают в 100—1000 раз большей подвижностью. Поэтому за одинаковый промежуток времени они пройдут в 100—1000 раз большее расстояние и, соответственно, произведут большее число ионизаций. Следует учитывать также, что, если положительный ион, разогнанный полем, испытывает соударение с периферическим электроном нейтральной частицы, то условия для отщепления электрона оказываются неблагоприятными, так как при большом различии массы энергия, отдаваемая электрону при упругом ударе, мала.

При явлениях разряда положительные ионы высвобождают электроны из металла, бомбардируя поверхность катода.

В ряде случаев электрон, разогнанный полем, может не ионизировать молекулу, а привести ее в «возбужденное состояние» — вызвать изменение в движении электронов, связанных с молекулой. В следующий момент эта «возбужденная» молекула отдает свою избыточную энергию в форме излучения — испускает фотон. Некоторые из фотонов имеют энергию, превышающую энергию ионизации молекул. Такие фотоны рождаются за счет ударного возбуждения электронов, находящихся на вутренних оболочках атомов. При поглощении фотона, обладающего большой энергией, другой молекулой возможна ее ионизация. *Внутренняя фотонная ионизация* газа благодаря большой скорости распространения излучения приводит к особо быстрому развитию в разрядном промежутке каналов с повышенной проводимостью газа.

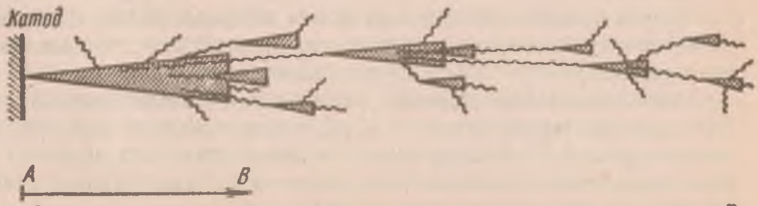


Рис. 6.20. Схема развития отрицательного стримера

Рис. 6.21. Схема возникновения и развития положительного стримера (развитие стадий разряда показано слева направо)

На рис. 6.20 представлена схема, поясняющая, почему рост электропроводящего канала (стримера) происходит быстрее, чем продвижение электронной лавины. На этом рисунке лавины условно показаны в виде заштрихованных конусов, а волнистыми линиями изображены пути фотонов. Внутри каждого конуса газ ионизируется ударами электронов. Выбитые электроны, разгоняемые полем, ионизируют встречаемые ими частицы газа. Так лавинообразно нарастает число электронов, движущихся к аноду, и число положительных ионов, направляющихся к катоду. Начала волнистых линий исходят из атомов, которые были возбуждены ударом электрона и вслед за тем испустили фотон. Двигаясь со скоростью $3 \cdot 10^8$ м/с, фотоны обгоняют лавину и в каком-то месте, соответствующем концу волнистой линии, ионизируют частицу газа. Выбитый здесь электрон, устремляясь к аноду, порождает новую лавину далеко впереди первой лавины. Таким образом, пока первая лавина вырастает, допустим, на расстояние, равное длине стрелки AB (рис. 6.20), намечающийся канал повышенной проводимости газа, т. е. стример, распространяется на расстояние, равное длине стрелки CD.

На следующей стадии отдельные лавины в отрицательном стримере, нагоняя друг друга, сливаются, образуя сплошной канал ионизированного газа.

Одновременно с ростом стримера, направленного от катода к аноду, начинается образование встречного лавинного потока положительно заряженных частиц, направленного к катоду.

Положительный стример представляет собой канал газоразрядной плазмы, возникновение и развитие которого схематически показано на рис. 6.21. Электронные лавины оставляют на своем пути большое число новообразованных положительных ионов, концентрация которых особенно велика там, где лавины получили свое наибольшее развитие, т. е. около анода. Если концентрация положительных ионов здесь достигает определенного значения (близкого к 10^{18} ионам в 1 м^3), то, во-первых, обнаруживается интенсивная фотоионизация, во-вто-

рых, электроны, освобождаемые частицами газа, поглотившими фотоны, притягиваются положительным пространственным зарядом в головную часть положительного стримера, и, в-третьих, вследствие фотоионизации концентрация положительных ионов на пути стримера увеличивается.

Из рис. 6.21 видно, что многие электроны вовлекаются в область наибольшей концентрации положительных ионов — в головную часть положительного стримера. Насыщение электронами пространства, заполненного положительными зарядами, превращает эту область в проводящую *газоразрядную плазму*. Под влиянием ударов положительных частиц на катоде возникает катодное пятно, излучающее электроны. В результате указанных процессов и возникает пробой газа.

Чем больше напряжение, приложенное к газовому промежутку, тем быстрее развивается пробой. Если длительность воздействия напряжения очень мала, то пробивное напряжение повышается. Это повышение обычно характеризуют *коэффициентом импульса* $\beta = U_{\text{пр имп}}/U_{\text{пр}}$, где $U_{\text{пр имп}}$ — пробивное напряжение при данном импульсе; $U_{\text{пр}}$ — пробивное напряжение при постоянном или переменном (частотой 50 Гц) напряжении. Коэффициент импульса разрядных промежутков с резко неоднородным электрическим полем может доходить до 1,5.

Явление пробоя газа зависит от степени однородности электрического поля, в котором осуществляется пробой.

Пробой газа в однородном поле. Однородное поле может получиться между плоскими электродами с закругленными краями, а также между сферами, если расстояние между ними не более их диаметра. В таком поле длительность подготовки пробоя газа (для промежутка 1 см) составляет 10^{-7}—10^{-8} с при достижении напряжением строго определенного значения, зависящего от температуры и давления газа. Между электродами внезапно возникает искра, которая затем переходит в дугу, если источник напряжения имеет достаточную мощность.

Зависимость электрической прочности воздуха (амплитудные значения) от расстояния между электродами показана на рис. 6.22.

В нормальных условиях, т.е. при давлении 0,1 МПа и температуре 20°С, электрическая прочность воздуха при расстоянии между электродами в 1 см составляет около 3,2 МВ/м.

При малых расстояниях между электродами электрическая прочность значительно увеличивается, что объясняется трудностью формирования разряда.

На рис. 6.23 представлена зависимость пробивного напряжения (начального) от произведения давления газа на расстоянии между электродами при неизменной температуре. Следует отметить наличие минимума, отвечающего определенному для данного газа значению произведения ph. Минимальные значения пробивных напряжений для разных газов составляют 280—420 В; для воздуха — около 300 В. При неизменном расстоянии между электродами, равном единице, кривые рис. 6.23 могут характеризовать зависимость электричес-

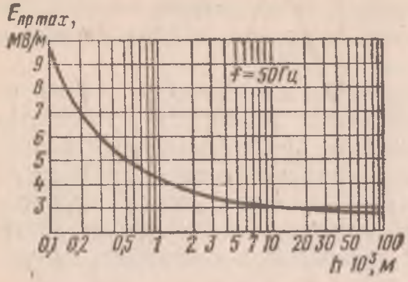


Рис. 6.22. Зависимость электрической прочности воздуха от расстояния между электродами в случае однородного поля

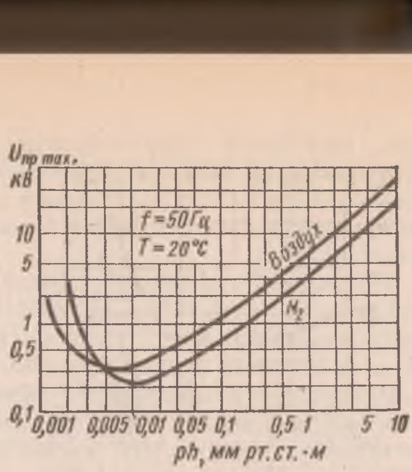


Рис. 6.23. Зависимость пробивного напряжения от произведения давления газа p на межэлектродное расстояние h для воздуха и водорода

кой прочности воздуха и водорода от давления, т. е. от плотности газа, если температура постоянна.

При увеличении давления свыше 1 атм ($\sim$0,1 МПа) и, соответственно, повышении плотности газа расстояние между отдельными молекулами становится меньше. В результате этого уменьшается длина свободного пробега электронов и, как следует из формулы (6.30), электрическая прочность газа возрастает; при расстоянии между электродами, например, в 1 см она составит более 3,2 МВ/м. При уменьшении давления ниже атмосферного вначале наблюдается падение электрической прочности(см. рис. 6.23), но когда давление доходит до некоторого значения, электрическая прочность начинает снова возрастать. Это объясняется уменьшением числа молекул газа в единице объема до такого малого количества, при котором вероятность столкновений электронов с молекулами значительно уменьшается. При высоком вакууме пробой можно объяснить явлением «вырывания» электронов из поверхности электрода (*холодная эмиссия*). В этом случае электрическая прочность доходит до весьма высоких значений (порядка 10^2 МВ/м) и зависит от материала и состояния поверхности электродов.

Большую электрическую прочность вакуума используют в технике при конструировании высокочастотных вакуумных конденсаторов, предназначенных для повышенных напряжений.

Пробивное напряжение газа в однородном поле меняется в зависимости от частоты, особенно при радиочастотах. На рис. 6.24 показана зависимость пробивного напряжения воздуха от частоты.

При небольших частотах амплитудное значение пробивного напряжения совпадает со значением пробивного напряжения при постоянном токе; при более высоких частотах пробивное напряжение несколько уменьшается и доходит до минимума при частоте около $5 \cdot 10^6$ Гц, после чего вновь возрастает и достигает значений, превосходящих пробивное напряжение при постоянном токе более чем на 1,5 раза.

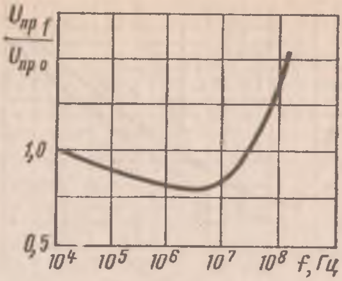


Рис. 6.24. Отношение пробивного напряжения воздуха при заданной частоте к пробивному напряжению при постоянном токе в зависимости от частоты

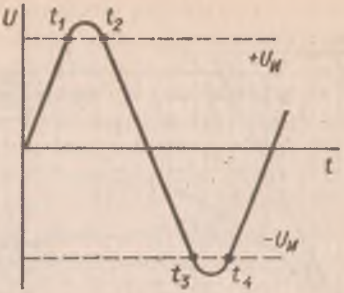


Рис. 6.25. Диаграмма, поясняющая особенности ионизации газа в переменном поле

Уменьшение пробивного напряжения с ростом частоты объясняется искажением поля, обусловленным образованием объемных зарядов в газе вследствие различной подвижности положительных ионов и электронов. Протекающие при этом процессы отражает диаграмма на рис. 6.25. Ионизация газа и прорастание электронных лавин происходит лишь в те промежутки времени, когда мгновенное значение напряжения превосходит порог ионизации $U_и$ (интервалы $t_1 - t_2$, $t_3 - t_4$ и т. п. на рис. 6.25). При снижении напряжения до уровня ниже порогового, ионизация прекращается и начинается рассасывание образовавшегося объемного заряда в межэлектродном пространстве. Скорость рассасывания определяется скоростью дрейфа ионов в направлении к катоду. На высоких частотах время полупериода настолько мало, что ионы не успевают нейтрализоваться на катоде. Накопление объемного положительного заряда усиливает градиенты потенциала, что облегчает дальнейшую ионизацию и снижает напряжение пробоя.

В области еще более высоких частот продолжительность полупериода изменения поля становится соизмеримой со временем формирования электронных лавин. Поэтому для полного развития и завершения процесса ударной ионизации необходимо повысить напряжение на электродах.

Электрическая прочность в значительной мере зависит от химического состава газа. Пониженной по сравнению с воздухом электрической прочностью обладают инертные газы, используемые для заполнения электровакуумных приборов и источников света. Повышенной электрической прочностью характеризуются некоторые тяжелые газы с высокой молекулярной массой. К их числу относятся, в частности, элегаз (SF_6) и фреон (CCl_2F_2), у которых пробивная напряженность примерно в 2,5 раза выше, чем у воздуха.

Пробой газа в неоднородном поле. Пробой газа в неоднородном и однородном полях заметно различается. Неоднородное поле возникает между двумя остриями, острием и плоскостью, проводами, между

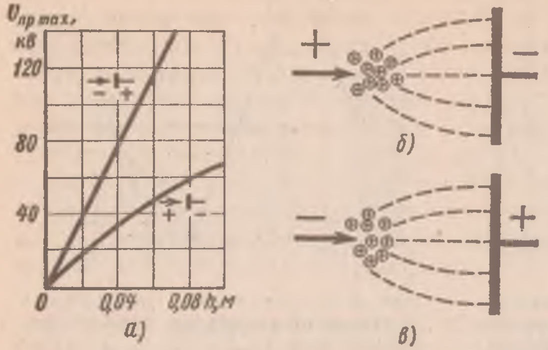


Рис. 6.26. Зависимости пробивного напряжения воздуха от расстояния между электродами в неоднородном поле (*а*) и модель объемного заряда в разрядном промежутке при положительной (*б*) и отрицательной (*в*) полярности на игле

сферическими поверхностями при расстоянии между ними, превышающем радиус сферы и т. д.

Особенностью пробоя газа в неоднородном поле является возникновение частичного разряда в виде короны в местах, где напряженность поля достигает критических значений, с дальнейшим переходом короны в искровой разряд и дугу при возрастании напряжения.

В случае несимметричных электродов игла — плоскость и положительной полярности на игле пробой происходит при меньшем напряжении, чем при обратной полярности (рис. 6.26,*а*). Это объясняется следующим образом. Ионизация газа при любой полярности на электродах происходит в районе иглы, где существуют наибольшие напряженности электрического поля. В результате ионизации образуются электроны и ионы, причем электроны быстро нейтрализуются на аноде, а вблизи иглы остаются малоподвижные положительно заряженные ионы. «Облако» объемного заряда изменяет первоначальное распределение потенциала. При положительной полярности на игле (рис. 6.26,*б*) объемный заряд ослабляет напряженность поля вблизи иглы и, наоборот, усиливает ее в неионизированной области. Создаются благоприятные условия для дальнейшей ионизации газа, т. е. дальнейшего прорастания объемного заряда в направлении к катоду. В рассматриваемом случае объемный заряд фактически является продолжением иглы и сокращает эффективную длину разрядного промежутка.

При отрицательной полярности на игле (рис. 6.26, *в*) облако положительного заряда уменьшает напряженность поля в неионизированной области. Поэтому дальнейшая ионизация газа возможна лишь при более высоком напряжении на электродах. Таким образом, в данном случае объемный положительный заряд играет роль экрана, сглаживающего максимальные неоднородности поля в разрядном промежутке.

Пробой жидких диэлектриков

Жидкие диэлектрики отличаются более высокими значениями электрической прочности, чем газы в нормальных условиях.

Предельно чистые жидкости получить очень трудно. Постоянными примесями в жидкости являются вода, газы и мельчайшие механические частицы. Наличие примесей значительно усугубляет явление про-

боя жидких диэлектриков и затрудняет выяснение механизмов пробоя. В максимально очищенных от примесей жидкостях при высоких значениях напряженности электрического поля может происходить вырывание электронов из металлических электродов и разрушение молекул самой жидкости за счет соударений с заряженными частицами, как и в случае пробоя газов. При этом повышенная электрическая прочность жидкого диэлектрика по сравнению с газообразным обусловлена значительно уменьшенной длиной свободного пробега электронов.

Пробой технически чистых жидкостей объясняют частичным перегревом жидкости и вскипанием ее в местах наибольшего количества примесей, которое приводит к образованию газового мостика между электродами.

Опыт свидетельствует о большом влиянии примесей на электрическую прочность жидкого диэлектрика. Влияние примесей в меньшей степени сказывается при пробое жидких диэлектриков импульсами.

Пробой жидкости при радиочастотах обусловлен ее разогревом за счет диэлектрических потерь, что может приводить к термическому разрушению жидкости. Поэтому предельно допустимые рабочие напряженности поля для жидких диэлектриков на радиочастотах оказываются ниже, чем на промышленной частоте.

Пробой твердых диэлектриков

У твердых диэлектриков могут наблюдаться три основных механизма пробоя: 1) электрический; 2) тепловой; 3) электрохимический. Каждый из указанных механизмов пробоя может иметь место в одном и том же материале в зависимости от характера электрического поля, в котором он находится — постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты; времени воздействия напряжения; наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор; толщины материала; условий охлаждения и т. д.

Электрический пробой. Электрический пробой твердых диэлектриков характеризуется весьма быстрым развитием. Он протекает за время не более 10^{-7}—10^{-8} с, не обусловлен тепловой энергией, хотя электрическая прочность при электрическом пробое в некоторой степени зависит от температуры, и сопровождается в своей начальной стадии разрушением диэлектрика в очень узком канале.

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов в твердом теле создается электронная лавина. Развитие лавин сопровождается фотоионизацией (как в газах), которая ускоряет образование проводящего канала. Ускоренные полем электроны при столкновениях передают свою энергию узлам решетки и разогревают ее вплоть до плавления. В разрядном канале создается значительное давление, которое может привести к появлению трещин или полному разрушению изолятора.

Чисто электрический пробой имеет место, когда исключено влияние электропроводности и диэлектрических потерь, обусловливающих нагрев материала, а также отсутствует ионизация газовых включений.

В случае однородного поля и полной однородности структуры материала пробивные напряженности при электрическом пробое могут служить мерой электрической прочности вещества. Такие условия удается наблюдать у монокристаллов многих окислов, щелочно-галоидных соединений и некоторых органических полимеров. При этом $E_{пр}$ достигает более 1000 МВ/м. Электрический пробой наблюдается у большинства диэлектриков при кратковременном (импульсном) воздействии напряжения.

Тонкие пленки могут обладать существенно более высокой электрической прочностью, нежели массивные образцы. Это свойство получило название *электрического упрочения материалов*. Его использование позволяет повысить надежность пленочной изоляции микроэлектронных элементов и устройств, поскольку эксплуатационные значения напряженности поля в тонких пленках ($\sim 10^8$ В/м) близки к пробивным для объемных образцов.

Тепловой пробой возникает в том случае, когда количество тепловой энергии, выделяющейся в диэлектрике за счет диэлектрических потерь, превышает то количество энергии, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие, а процесс приобретает лавинообразный характер.

Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению, обугливанию и пр. Электрическая прочность при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия из него, тогда как электрическая прочность при электрическом пробое служит характеристикой самого материала. Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой напряжения, условиями охлаждения, температурой окружающей среды и др. Кроме того, «электротепловое пробивное напряжение» зависит от нагревостойкости материала; органические диэлектрики (например, полистирол) имеют более низкие значения электротепловых пробивных напряжений, чем неорганические (кварц, керамика), при прочих равных условиях вследствие их малой нагревостойкости.

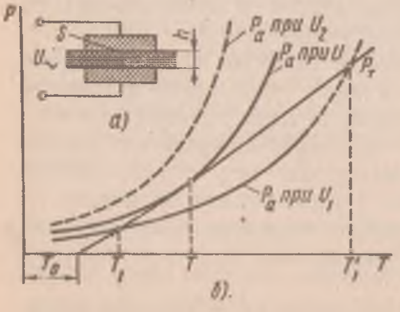


Рис. 6.27. Пояснение к расчету пробивного напряжения при тепловом пробое

Типичными признаками теплового пробоя является экспоненциальное уменьшение пробивного напряжения с ростом температуры окружающей среды, а также снижение электрической прочности с увеличением времени выдержки диэлектрика в электрическом поле (при относительно малых значениях t).

Рассмотрим методику упрощенного расчета пробивного напряжения при тепловом пробое. Пусть пластинка однородного диэлектрика, обладающего потерями, находится между двумя электродами, как показано на рис. 6.27,*а*. К электродам от доста-

точно мощного источника переменного тока прикладывается напряжение, которое можно увеличивать до пробоя образца. Значение рассеиваемой в диэлектрике мощности определяется выражением (6.17).

Механизм теплового пробоя наиболее вероятен при повышенных температурах, когда можно ожидать, что преобладающими будут потери сквозной электропроводности. Поэтому при использовании экспоненциальной зависимости $\operatorname{tg}\delta$ от температуры после преобразования выражения (6.17) для рассеиваемой мощности получим

$$\boxed{P_{\text{а}} = \frac{U^2 f \varepsilon S \operatorname{tg}\delta_0 \exp\left[\alpha (T - T_0)\right]}{1{,}8 \cdot 10^{10} h}}, \tag{6.31}$$

где U — приложенное напряжение; f — частота; ε — относительная диэлектрическая проницаемость (считаем ее не зависящей от температуры); $\operatorname{tg}\delta_0$ — тангенс угла потерь диэлектрика при температуре окружающей среды; α — температурный коэффициент тангенса угла диэлектрических потерь; T — температура нагретого за счет диэлектрических потерь материала; T_0 — температура окружающей среды; S — площадь электрода; h — толщина диэлектрика.

Температура T по всему объему материала, находящемуся в поле между электродами (краевым эффектом пренебрегаем), одинакова, если толщина диэлектрика не очень велика и теплопроводность его не слишком плохая (достаточно справедливое допущение).

Так как теплопроводность металла электродов за редким исключением на два-три порядка больше, чем теплопроводность диэлектрика, будем считать, что теплоотвод из нагревающегося объема производится в окружающую среду через электроды (теплоотводом через торцевую поверхность диэлектрика пренебрегаем). Мощность, отводимую от диэлектрика, выразим с помощью формулы Ньютона:

$$\boxed{P_{\text{т}} = 2\sigma S (T - T_0),} \tag{6.32}$$

где σ — суммарный коэффициент теплопередачи от диэлектрика во внешнюю среду.

Для наглядности дальнейших рассуждений воспользуемся графическим построением, показанным на рис. 6.27,*б*, где в выбранной системе координат изображены экспоненты тепловыделения $P_{\text{а}} = F(T)$ при различных значениях приложенного напряжения и прямая теплопередачи $P_{\text{т}} = \varphi(T)$. При значении приложенного напряжения U_1 прямая теплопередачи является секущей кривой тепловыделения, а следовательно, диэлектрик нагреется до температуры T_1, при которой наступит состояние устойчивого теплового равновесия, так как мощность тепловыделения равна мощности, отводимой от образца. Если бы по каким-то причинам температура хотя бы немного превысила значение T_1, то ординаты отводимой мощности были бы больше ординат тепловыделения и образец самопроизвольно должен был бы возвратиться в устойчивое состояние при температуре T_1. (Считаем, что никаких внешних источников радиации, способных повысить температуру образца выше T_1', нет). Напряжение U_1 будет не опасным для образца диэлектрика в данных условиях, если нагрев до температуры T_1

не приведет к механическому или химическому разрушению структуры материала. Поэтому начнем увеличивать напряжение и доведем его до такого значения U, при котором прямая теплопередачи окажется касательной к кривой тепловыделения, и, следовательно, будет только неустойчивое тепловое равновесие при температуре T. При значении приложенного напряжения U_2, большем U, никакого теплового равновесия не будет, температура станет нарастать безгранично до разрушения диэлектрика. Таким образом, напряжение U, при котором имеет место неустойчивый граничный режим, может быть принято за напряжение теплового пробоя $U_{пр}$. Его можно определить по двум условиям:

$$P_а = P_т \tag{6.33}$$

и

$$\partial P_а/\partial T = \partial P_т/\partial T. \tag{6.34}$$

Условие (6.34) справедливо только для граничного режима, тогда как условие (6.33) выполняется для всех случаев устойчивой работы диэлектрика под напряжением.

Используя (6.31)—(6.34). имеем

$$\frac{U^2 f\varepsilon\, S\, \mathrm{tg}\,\delta_0 \exp[\alpha(T-T_0)]}{1{,}8\cdot 10^{10} h} = 2\sigma S(T-T_0), \tag{6.35}$$

$$\frac{\alpha U^2 f\varepsilon S\, \mathrm{tg}\,\delta_0 \exp[\alpha(T-T_0)]}{1{,}8\cdot 10^{10} h} = 2\sigma S. \tag{6.36}$$

Разделив выражение (6.35) на (6.36), получим

$$1/\alpha = T - T_0. \tag{6.37}$$

Подставляя (6.37) в (6.36) и решая его относительно U, имеем

$$\boxed{U_{пр} = K\sqrt{\frac{\sigma h}{f\varepsilon\alpha\, \mathrm{tg}\,\delta_0}},} \tag{6.38}$$

где K — числовой коэффициент, равный $1{,}15\cdot 10^5$, если все величины, имеющие размерности, выражены в единицах СИ.

Полученное выражение показывает, что напряжение теплового пробоя будет выше, если условия теплоотвода лучше (σ больше), а диэлектрик толще; оно будет меньше при высоких частотах, больших коэффициенте диэлектрических потерь $\varepsilon \mathrm{tg}\delta$ и температурном коэффициенте тангенса угла потерь α.

Если перегрев диэлектрика обусловлен только потерями на электропроводность, то выражение (6.38) с помощью (6.27) и (6.10) можно привести к виду

$$U_{пр} = K_1\sqrt{\sigma h/(\alpha\gamma_0)},$$

где $K_1 = 0{,}86$; $\alpha = \alpha_\gamma$ — температурный коэффициент удельной проводимости.

В реальных условиях явление теплового пробоя протекает более сложно, чем было рассмотрено. По толщине диэлектрика получается

перепад температуры, средний слой оказывается нагретым выше, чем прилегающие к электродам, сопротивление его резко падает, что ведет к искажению электрического поля и повышенным градиентам напряжения в поверхностных слоях. Имеет значение также и теплопроводность материала электродов. Все это способствует пробою образцов при более низких напряжениях, чем получаемые из приближенного расчета.

Разновидностью теплового пробоя можно считать *ионизационный пробой*. Он характерен для твердых пористых диэлектриков и обусловлен ионизацией газа в порах. За счет ионизационных потерь разогревается поверхность закрытых пор, возникают локальные перепады температуры в диэлектрике и связанные с ними термомеханические напряжения. Такие процессы особенно опасны в хрупких материалах, поскольку термомеханические напряжения могут превзойти предел прочности материала и вызвать растрескивание диэлектрика.

Электрохимический пробой. Электрохимический пробой электротехнических материалов имеет существенное значение при повышенных температурах и высокой влажности воздуха. Этот вид пробоя наблюдается при постоянном и переменном напряжениях низкой частоты, когда в материале развиваются процессы, обусловливающие необратимое уменьшение сопротивления изоляции (электрохимическое старение). Кроме того, электрохимический пробой может иметь место при высоких частотах, если в закрытых порах материала происходит ионизация газа, сопровождающаяся тепловым эффектом и восстановлением, например в керамике, окислов металлов переменной валентности.

Для развития электрохимического пробоя требуется длительное время, поскольку он связан с явлением электропроводности. В керамике, содержащей окислы металлов переменной валентности (например, TiO_2), электрохимический пробой встречается значительно чаще, чем в керамике, состоящей из окислов алюминия, кремния, магния, бария. Электрохимический пробой наблюдается и у многих органических материалов; он во многом зависит от материала электродов.

Поверхностный пробой. При испытании и эксплуатации твердых диэлектриков с высокой электрической прочностью может наблюдаться явление поверхностного пробоя, под которым понимают пробой газа или жидкости вблизи поверхности твердого диэлектрика. По существу в случае поверхностного пробоя электрическая прочность твердого диэлектрика не нарушается, однако образование проводящего канала на поверхности существенно ограничивает рабочие напряжения изолятора.

Значение поверхностного пробивного напряжения во многом определяется конфигурацией электродов, габаритными размерами и формой твердого диэлектрика. Если изолятор эксплуатируется на воздухе, то напряжение поверхностного пробоя зависит от давления, температуры, относительной влажности воздуха, частоты электрического поля. В некоторых конструкциях напряжение поверхностного пробоя может быть даже ниже напряжения пробоя газа в тех же условиях. Одной из причин подобного эффекта является искажение однородности электрического поля, вызываемое перераспределением зарядов в ад-

сорбированной пленке влаги. В результате смещения ионов по поверхности твердого диэлектрика сильно возрастает напряженность поля у электродов.

Чем резче выражены гидрофильные свойства диэлектрика, тем сильнее падает поверхностное пробивное напряжение в условиях повышенной влажности. Однако влияние влажности воздуха на это пробивное напряжение слабо сказывается в радиочастотном диапазоне, когда поверхность диэлектрика подсушивается благодаря повышенным диэлектрическим потерям в адсорбированной пленке.

Для предотвращения поверхностного пробоя необходимо по возможности увеличивать длину разрядного пути вдоль поверхности твердого диэлектрика. Этому способствует создание ребристой поверхности изоляторов, проточка разного рода канавок, изготовление конструкций с «утопленными» электродами. Повышение рабочих напряжений достигается также сглаживанием неоднородностей электрического поля за счет изменения формы электродов или оптимизации конструкции изолятора. Аналогичный эффект может быть получен при нанесении на поверхность изолятора полупроводящих покрытий или диэлектрических пленок с повышенной диэлектрической проницаемостью.

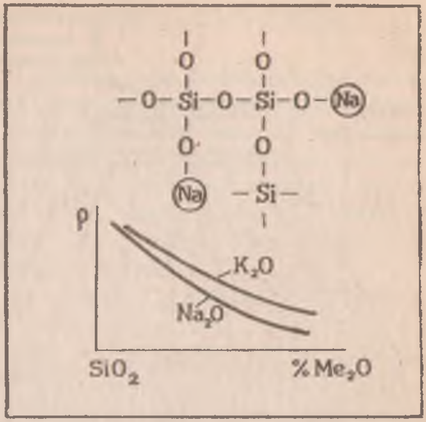
Эффективной мерой борьбы с поверхностным пробоем является замена воздуха жидким диэлектриком, например, трансформаторным маслом. Как известно, многие жидкости обладают более высокой электрической прочностью. Кроме того, повышенная по сравнению с воздухом диэлектрическая проницаемость жидкостей способствует снижению напряженности поля на поверхности твердого диэлектрика. Поэтому погружением изолятора в жидкий диэлектрик можно добиться повышения предельных рабочих напряжений.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называют поляризацией диэлектрика? Какие виды поляризации можно считать мгновенными, а какие являются замедленными?
2. В чем различие между ионной и ионно-релаксационной поляризациями? Что характеризует время релаксации и от каких факторов оно зависит?
3. Что понимают под линейными и нелинейными, полярными и неполярными диэлектриками?
4. В каких единицах измеряют удельное объемное и удельное поверхностное сопротивления диэлектриков? Дайте определения этим физическим величинам.
5. Каков механизм электропроводности твердых диэлектриков? Как влияет температура на их удельную проводимость?
6. Что называют диэлектрическими потерями? Какие механизмы диэлектрических потерь вам известны?
7. Как влияет температура на положение частотного максимума $\operatorname{tg}\delta$ релаксационных потерь?
8. В каких диэлектриках и при каких условиях важную роль играют потери на ионизацию?
9. Почему ударная ионизация молекул газа в сильном электрическом поле производится главным образом электронами, а не ионами?
10. Чем отличается пробой газа в однородном и неоднородном электрических полях? Каким образом можно создать однородное поле?
11. Как влияет давление газа на его электрическую прочность?
12. Какие механизмы пробоя твердых диэлектриков вам известны? Каковы условия проявления каждого из них?

7

Пассивные диэлектрики



В качестве оптических сред и конструкционного материала широко используют силикатные стекла. Основу структуры силикатного стекла составляют кремний-кислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, образующие неупорядоченную пространственную сетку. Введение окислов щелочных металлов вызывает образование тупиковых ветвей и разрыхление пространственной сетки. При этом снижается удельное сопротивление, возрастают диэлектрические потери, но улучшаются технологические характеристики стекла. Изменение электрических свойств зависит от радиуса щелочного иона.

§ 7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В электронной технике, радиотехнике и приборостроении применяют множество различных диэлектриков. По функциям, выполняемым в аппаратуре и приборах, их можно подразделить на электроизоляционные и конденсаторные материалы (пассивные диэлектрики) и управляемые материалы (активные диэлектрики) (рис. 7.1).

Электроизоляционные материалы используют для создания электрической изоляции, которая окружает токоведущие части электрических устройств и отделяет друг от друга элементы схемы или конструкции, находящиеся под различными электрическими потенциалами.

Применение диэлектриков в конденсаторах позволяет получать требуемые значения емкости, а в некоторых случаях обеспечивает определенный характер зависимости этой емкости от внешних факторов. Диэлектрик конденсатора может запасать, а потом отдавать в цепь электрическую энергию (емкостный накопитель). Иногда конденсатор используют для разделения цепей постоянного и переменного токов, для изменения угла фазового сдвига и т. д.

Некоторые диэлектрики применяют как для создания электрической изоляции, так и в качестве конденсаторных материалов (например, слюда, керамика, стекло, полистирольные и другие пленки). Тем не менее, требования к электроизоляционным и конденсаторным материалам существенно различаются. Если от электроизоляционного материала требуется невысокая относительная диэлектрическая проницаемость и большое удельное сопротивление, то диэлектрик

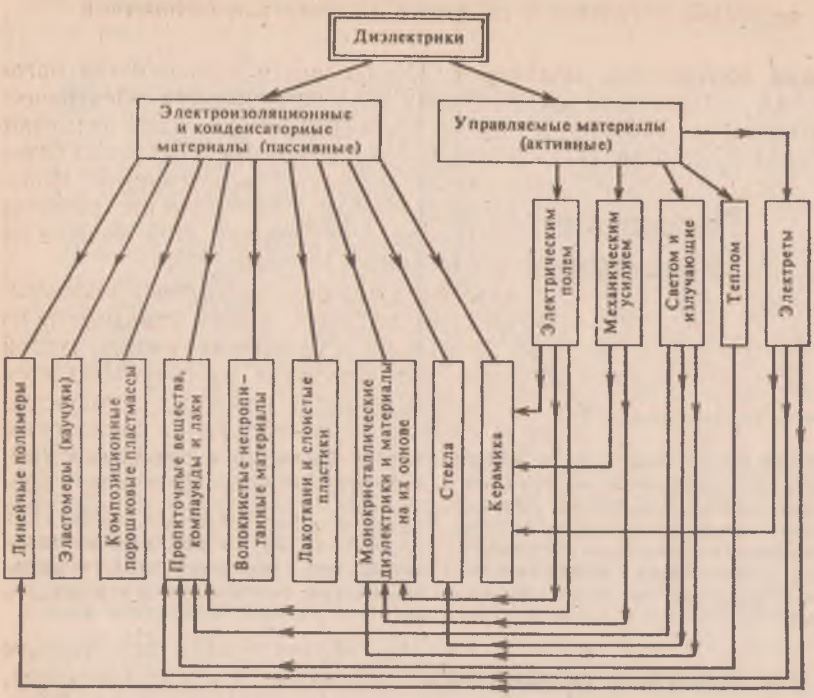


Рис. 7.1. Классификация диэлектриков

конденсатора, наоборот, должен иметь повышенную ε и малое значение tgδ. Роль диэлектрика в конденсаторе также нельзя считать активной, но конденсатор уже является функциональным элементом в электрической схеме.

Конденсаторы с управляемыми (активными) диэлектриками могут быть использованы для усиления сигналов по мощности, создания различных преобразователей, элементов памяти, датчиков ряда физических процессов и генерации колебаний. В классификационной схеме рис. 7.1 управляемые диэлектрики в свою очередь подразделены по принципу управления.

В дальнейшем классификация материалов осуществлена на основе особенностей строения их в тех состояниях, в которых их применяют на практике, а следовательно, на основе особенностей их свойств. К таким особенностям относятся: инертная высокополимерная структура пластичных в технологии материалов — пластмасс, высокоэластичное состояние других полимерных материалов — эластомеров (каучуков), волокнистое строение, монокристалличность, поликристалличность, стеклообразное состояние или многофазность. Из-за разнообразия применяемых на практике диэлектриков, различия их свойств и некоторых исторически сложившихся традиций подразделения материалов такую классификацию не всегда удается строго выдерживать.

§ 7.2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ

Реакции образования полимеров. Подавляющее большинство органических материалов, используемых для изготовления электрической изоляции, относится к группе полимеров. *Полимерами* называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев — мономеров. Молекулярная масса полимеров достигает 10^6, а геометрические размеры молекул могут быть настолько велики, что растворы этих веществ по свойствам приближаются к коллоидным системам.

Реакцию образования полимера из мономеров называют *полимеризацией*. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояния в состояние весьма густой жидкости или твердое. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов; при этой реакции полимер и мономер характеризуются одинаковым элементным составом. Полимеризация соединений с двойными связями, как правило, протекает по *цепному механизму*. Для начала цепной реакции необходимо, чтобы в исходной инертной массе зародились активные частицы. В цепных реакциях одна активная частица вовлекает в реакцию тысячи неактивных молекул, образующих длинную цепь. Первичными активными центрами являются свободные радикалы и ионы.

Радикалы — это части молекулы, образующиеся при разрыве электронной пары и содержащие неспаренный электрон (например, метил CH_3—, фенил C_6H_5—, этиловая группа C_2H_5— и т. д.). Образование первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, различных ионизирующих излучений, специально вводимых катализаторов.

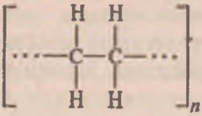
Рассмотрим в качестве примера полимеризацию этилена ($CH_2 = CH_2$), который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Предположим, что инициатором полимеризации является некоторый свободный радикал R—, который, имея свободную валентность, обладает большой реакционной способностью. Такой радикал присоединяется к молекуле этилена, раскрывая двойную связь, и тем самым превращает ее в новый радикал со свободной валентной связью на конце:

$$(R—) + CH_2 = CH_2 \rightarrow R — CH_2 — CH_2 —$$

Образовавшийся комплекс очень активен и, в свою очередь, способен присоединить новую молекулу с образованием более длинного радикала. Реакция полимеризации продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв полимерной цепочки. В реакционной системе вблизи от растущей полимерной цепи может оказаться другой свободный радикал или другая растущая полимерная цепь. Тогда происходит их соединение друг с другом, и полимерная цепь прекращает дальнейший рост:

$$R—CH_2—CH_2— \dots —CH_2—CH_2—R_1$$

Структурную формулу полиэтилена можно записать в более компактном виде:



где n — степень полимеризации, т. е. число молекул мономера, объединяющихся в молекулу полимера. По мере увеличения n полиэтилен становится все более вязкой жидкостью, а при $n = 1250$ и молекулярной массе 35000 он представляет собой твердый диэлектрик (молекулярная масса мономера C_2H_4 составляет 28).

В реальных условиях полимерные материалы — это смеси веществ с различной степенью полимеризации, так что практически можно говорить лишь о средней степени полимеризации. Степень полимеризации во многом определяет возможности применения полимеров (лаки, пластмассы, пленки, волокна, стекла).

Помимо реакции полимеризации могут быть более сложные случаи образования высокомолекулярного соединения. Такова, например, *поликонденсация* — реакция, связанная с перегруппировкой атомов полимеров и выделением из сферы реакции воды или других низкомолекулярных веществ.

Полимеры, полученные путем поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, полученными по реакции полимеризации. Основной причиной этого является наличие в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных низкомолекулярных веществ (воды, кислот, спирта), которые, распадаясь на ионы, увеличивают проводимость материала. Кроме того, молекулы конденсационных полимеров содержат полярные группы, что повышает их угол диэлектрических потерь и гигроскопичность.

Для некоторых, сравнительно давно полученных высокомолекулярных соединений, при всем разнообразии их происхождения и свойств в обиходе и технической документации сохранилось еще прежнее название *искусственных смол*.

Путем поликонденсации получают, например, феноло-формальдегидные и полиэфирные смолы. К числу веществ, получаемых по реакции полимеризации, кроме полиэтилена относятся полистирол, поливинилхлорид, полиизобутилен, полиметилметакрилат и др.

Линейные и пространственные полимеры. В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на два основных типа — линейные и пространственные. В *линейных полимерах* макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к ее поперечным размерам очень велико и может быть порядка 1000; так, молекула полистирола имеет длину около $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ м при поперечнике $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ м; молекулы каучука и целлюлозы имеют длину $(4 \div 8)10^{-7}$ м при поперечнике $(3 \div 7{,}5)10^{-10}$ м.

В *пространственных полимерах* макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы, которая характеризует уже не отдельную макромолекулу, а некоторую область полимера. В таких пространственно-структурированных материалах отдельные макромолекулы теряют индивидуальность. Поэтому иногда пространственные полимеры называют полимерными телами.

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия.

Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчается и расплавляется. Пространственные полимеры обладают большой жесткостью, расплавление их происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются и т. п.).

В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют *термопластичными* материалами, а пространственные — *термореактивными*.

Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные пленки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима. Типичными пространственными полимерами являются феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы, сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

Гибкость и химическая связь. Высокая гибкость линейных полимеров определяется двумя одинаково важными факторами — размером макромолекул и природой химической связи между атомами. Например, в полиэтилене, как и в других насыщенных углеводородах, каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи, направленные к углам правильного тетраэдра. Нормальный тетраэдрический угол между связями равен 109°28′, и поэтому выпрямленная цепь макромолекулы полиэтилена выглядит как змейка (рис. 7.2). Растянуть такую змейку, не разрушив ее, нельзя, так как ковалентные связи имеют определенную длину и направленность. Чтобы изменить валентные углы (109°28′) или длину связей (1,54 Å), нужна весьма высокая энергия. Однако ковалентные связи между атомами углерода обладают цилиндрической симметрией; при повороте одной части молекулы относительно другой вокруг оси *C—C* перекрытие электронных оболочек не изменяется и, следовательно, не изменяется прочность связей. Поэтому молекулярные «змейки» способны изгибаться за счет свободного вращения в углеродных узлах («суставах») без изменения валентных углов или длины связей и без

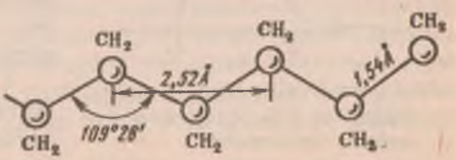


Рис. 7.2. Фрагмент макромолекулы полиэтилена

затраты энергии. Межмолекулярное взаимодействие ограничивает гибкость полимерных макромолекул.

Тепловые толчки не в состоянии вызвать движение всей макромолекулы в структуре полимера. Однако благодаря гибкости молекулярных цепей в тепловом движении могут участвовать отдельные участки макромолекулы, называемые *сегментами*. Чем меньше размер сегментов, способных к самостоятельному перемещению, тем больше гибкость макромолекулы. У линейных полимеров сегменты обычно состоят из нескольких десятков звеньев. Сегментальная подвижность молекулярных цепей является одной из причин релаксационных диэлектрических потерь в полимерах.

Структурные формы и физические состояния полимеров. Макромолекулы могут быть регулярными и нерегулярными. Полимер построен регулярно, если соблюдается совершенный дальний порядок расположения звеньев по цепи. Гибкие нерегулярные макромолекулы имеют тенденцию сворачиваться в сфероподобные структуры, называемые *глобулами*. Поверхность глобулы намного меньше поверхности вытянутой макромолекулы, поэтому межмолекулярное взаимодействие при контакте глобул оказывается слабым. Глобулярной структурой объясняется непрочность некоторых органических полимеров.

Жестким полимерным цепям трудно сворачиваться в глобулы. За счет сил межмолекулярного взаимодействия несколько соседних макромолекул могут организоваться в *пáчки* (пучки параллельных молекул). Полимеры с гибкими макромолекулами регулярного строения обладают способностью образовывать *кристаллическую* фазу, которая характеризуется упорядоченным расположением молекул. В кристаллической фазе обычно наблюдается складывание молекулярных цепей, т. е. их изгиб через определенные интервалы под углом 180° и встраивание в плоскости в виде гармошки. При кристаллизации сильно разбавленных растворов можно получить небольшие пластинчатые кристаллы некоторых полимеров (например, полиэтилена). В кристаллическом полимере макромолекулы плотно упакованы и им трудно проявлять свою гибкость. Такие полимеры обычно являются жесткими материалами с высоким модулем упругости и малой деформируемостью.

Аморфные полимеры характеризуются отсутствием трехмерного дальнего порядка в расположении макромолекул, хотя и в этом случае полимеры не являются полностью неупорядоченными (например, возможно образование пачек или других надмолекулярных структур). В зависимости от температуры аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях (рис. 7.3).

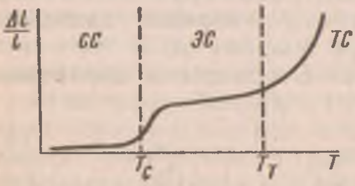


Рис. 7.3. Зависимость деформации от температуры у линейных полимеров:

СС — стеклообразное состояние; *ЭС* — высокоэластическое состояние; *ТС* — вязкотекучее состояние

1. *Стеклообразное состояние.* Материал в этом состоянии обладает хрупкостью и при весьма больших механических напряжениях он лишь незначительно

деформируется перед разрушением. Температуру, при которой полимер в процессе нагревания перестает быть стеклообразным и приобретает высокую эластичность или, наоборот, при которой в процессе охлаждения он переходит в стеклообразное состояние, называют температурой стеклования ($T_с$).

2. *Высокоэластичное состояние.* В этом состоянии материалы при сравнительно небольших механических напряжениях обладают весьма большой упругой деформацией. Так, каучуки могут растягиваться почти в 10 раз. При дальнейшем нагревании и достижении температуры $T_т$ полимер переходит в состояние текучести.

3. *Вязкотекучее состояние.* Материал в этом состоянии под влиянием небольших усилий проявляет необратимую пластическую деформацию, что может быть использовано для его технологической обработки.

При понижении температуры линейные полимеры вновь проходят через все перечисленные стадии. Нахождение в той или иной стадии обусловлено изменением структуры вещества и силами сцепления между макромолекулами линейных полимеров.

Пространственные полимеры на высокой стадии полимеризации полностью инертны к изменениям температуры окружающей среды.

Состав полимерных цепей. По химическому составу полимеры можно разделить на органические и элементоорганические. К органическим полимерам относят такие высокомолекулярные соединения, у которых главная цепь состоит из углерода или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой и фосфором.

Элементоорганическими называют такие полимеры, главная цепь которых не содержит атомов углерода, но обрамляется органическими группами. Наиболее распространенными представителями этих материалов являются кремнийорганические соединения (полиорганосилоксаны).

Электрические свойства. Строение макромолекул во многом определяет электрические свойства полимеров. Все химические связи углерода с другими элементами в той или иной степени полярны из-за различия электроотрицательностей атомов, участвующих в связи. Суммарный дипольный момент молекулы определяется векторной суммой дипольных моментов отдельных связей. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей могут уравновешивать друг друга, благодаря чему сумарный дипольный момент равен нулю.

Вещества с несимметрично построенными звеньями полимерных молекул являются дипольными и обычно обладают известной гигроскопичностью, невысокими или средними электрическими характеристиками. Высокомолекулярные углеводороды с симметрично построенными молекулами практически неполярны или слабополярны, гигроскопичность их ничтожно мала и поэтому они имеют малое значение тангенса угла диэлектрических потерь и низкую удельную проводимость.

Нагревостойкость. Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100°C. Выше этой

температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала. Поэтому основной проблемой химии высокомолекулярных соединений всегда было создание более нагревостойких материалов при сохранении у них гибкости, эластичности и других характерных для органических веществ свойств. В настоящее время промышленностью производятся и весьма нагревостойкие высокомолекулярные материалы, например, фторсодержащие полимеры, кремнийорганические соединения, полиимиды.

§ 7.3. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Материалы с малыми диэлектрическими потерями (неполярные). К неполярным относятся такие полимеры, у которых мономерные звенья макромолекул не обладают дипольным моментом. Из материалов этой группы наиболее важное техническое значение имеют полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен. Их основные свойства приведены в табл. 7.1.

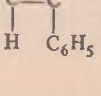
Таблица 7.1. **Основные свойства неполярных полимеров**

Свойства	Полиэтилен	Полистирол	Фторо-пласт-4
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	10^{14}—10^{15}	10^{14}—10^{16}	10^{14}—10^{16}
Относительная диэлектрическая проницаемость	2,3—2,4	2,5—2,6	1,9—2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,0002—0,0005	0,0002—0,0004	0,0002—0,0003
Электрическая прочность, МВ/м	40—150*	20—110*	40—250*
Нагревостойкость, °С	105—130	75—80	~300

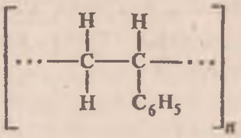
* Верхние пределы для материалов в виде пленки.

Полиэтилен, рассмотренный в § 7.2, является продуктом полимеризации этилена в присутствии катализаторов. При полимеризации получают полиэтилены высокого, среднего и низкого давления, отличающиеся друг от друга степенью кристалличности и механической прочностью. Так, если предел прочности при растяжении первого равен в среднем 14 МПа, то второго и третьего приблизительно 30 МПа, относительные удлинения при разрыве соответственно 600 и 400%. Последнее показывает, что полиэтилен обладает сравнительно большой эластичностью. Его отличает высокая стойкость к действию кислот и щелочей.

Полистирол получают из мономера стирола

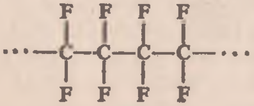


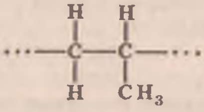
который представляет собой легкую бесцветную синтетическую жидкость с характерным запахом. Стирол легко полимеризуется даже при хранении на холоде. В темноте и при отсутствии катализаторов он постепенно превращается в твердую, прозрачную и бесцветную, как стекло, массу. Полистирол имеет строение



Для полистирола среднее значение n может доходить до 6000. С целью предотвращения нежелательной самопроизвольной полимеризации стирола во время хранения к нему добавляют специальные вещества, замедляющие реакцию полимеризации. Такие вещества получили название ингибиторов. Неравномерная полимеризация вызывает появление внутренних механических напряжений в материале. Поэтому в ряде случаев у изделий из полистирола намечается тенденция к постепенному образованию тончайших трещин. Чтобы предотвратить это явление и уменьшить хрупкость полистирола, к нему иногда добавляют некоторые виды синтетических каучуков.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), выпускаемый в СССР, называют фторопластом-4 (фторлоном-4). Его получают путем полимеризации тетрафторэтилена $F_2C{=}CF_2$ (этилен, в молекуле которого все четыре атома водорода замещены атомами фтора). Макромолекула ПТФЭ имеет регулярное симметричное строение





Среди всех органических полимеров ПТФЭ выделяется высокой нагревостойкостью (около 300°С) и очень высокой стойкостью к действию химических реагентов. Так, на него совершенно не действуют серная, соляная, азотная и плавиковая кислоты, щелочи и т. п. Некоторое действие на него оказывают лишь расплавленные щелочные металлы и атомарный фтор при повышенных температурах. По стойкости к химически активным веществам ПТФЭ превосходит золото и платину. Он негорюч, не растворяется ни в одном из известных растворителей, практически негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

Высокие нагревостойкость и химическую стойкость политетрафторэтилена по сравнению с углеводородами можно объяснить тем, что атомы фтора более крупные, чем атомы водорода. Поэтому они создают сильное поле, экранирующее углеродный скелет молекулы от внешнего воздействия (рис. 7.4). Сама оболочка из атомов фтора также проявляет инертность по отношению к внешним воздействиям из-за большой энергии связи С—F.

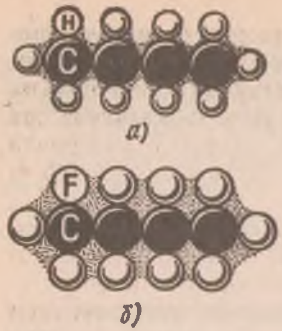


Рис. 7.4. Схематическое изображение молекул углеводорода (*а*) и фторуглерода (*б*) при $n = 2$

При нагревании до температуры 415° С ПТФЭ разлагается с выделением ядовитого газа — фтора. Но даже при этой температуре полимер не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому обычные методы формовки термопластичных масс для ПТФЭ непригодны. Он перерабатывается в изделия методом спекания. Предварительно из порошка формуют изделие определенной формы путем прессования, а затем проводят спекание при температуре 360—380°С.

Как видно из табл. 7.1, все неполярные полимеры характеризуются небольшой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот, высокой электрической прочностью и весьма высоким удельным сопротивлением. Диэлектрическая проницаемость неполярных полимеров в основном определяется *электронной поляризацией*. Поэтому значение ε не зависит от частоты и слабо уменьшается с повышением температуры (рис. 7.5), что находится в соответствии с уменьшением плотности полимера при нагревании. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости неполярных полимеров примерно равен удвоенному коэффициенту линейного расширения.

Благодаря высокому удельному сопротивлению потери на электропроводность в рассматриваемых материалах при нормальных условиях играют далеко не главную роль. Расчет потерь на электропроводность по формуле (6.27) с использованием значений ε и ρ из табл. 7.1 дает для частоты 10^6 Гц $\operatorname{tg}\delta \approx 10^{-10} \div 10^{-12}$, что ничтожно мало по сравнению с экспериментальными значениями этого параметра. Отсюда можно сделать вывод, что даже в неполярных полимерах главными являются релаксационные потери, хотя они и малы.

Во всех линейных полимерах различают два типа релаксационных потерь: *дипольно-сегментальные* и *дипольно-групповые*. Первый тип отражает существование специфической формы тепловых колебаний, присущих высокомолекулярным веществам. Как отмечалось в предыдущем параграфе, из-за цепного строения макромолекул, в условиях их ослабленного взаимодействия становится возможным взаимообусловленное движение крупномасштабных сегментов, которое можно представить как изгибные колебания основной молекулярной цепи. Второй тип релаксационных потерь обусловлен вращением малых полярных групп, содержащихся в боковых ветвях макромолекулы.

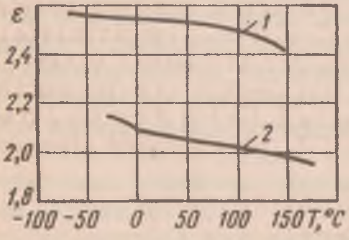


Рис. 7.5. Зависимость диэлектрической проницаемости неполярных полимеров от температуры:
1 — для полистирола; *2* — для политетрафторэтилена

Диэлектрические потери в неполярных полимерах очень чувствительны к полярным примесям, таким, как гидроксильные или карбонильные (CO) группы, которые всегда присутствуют в технических материалах вследствие частичного окисления, захвата катализатора полимеризации и других причин. Тщательной очисткой материала удается снизить релаксационные потери и достигнуть значений $\mathrm{tg}\delta \approx$ $\approx 10^{-4}$.

Благодаря малым потерям неполярные полимеры широко применяют в технике высоких и сверхвысоких частот. Полиэтилен используют в качестве изоляции телевизионных и радиочастотных кабелей.

Тонкие пленки из полистирола и политетрафторэтилена применяют для изготовления термостабильных высокочастотных конденсаторов с достаточно большой емкостью и весьма высоким сопротивлением изоляции. Ценным свойством таких пленок является высокая электрическая прочность, достигающая 200—250 МВ/м.

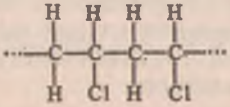
Полиэтилен, благодаря химической инертности, используется как вспомогательный материал в технологии полупроводников. В частности, из него изготавливают соединительные шланги в установках для очистки различных газов, трубопроводы для подачи и разлива особо чистой воды. Широко распространена полиэтиленовая посуда для хранения чистых химических реактивов.

Материалы с повышенными диэлектрическими потерями (полярные). У полярных линейных полимеров из-за асимметрии строения молекул сильно выражена дипольно-релаксационная поляризация. Поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами по сравнению с неполярными полимерами, особенно на высоких частотах. Наиболее распространенными материалами этой группы являются поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат (органическое стекло) и полиамидные смолы. Их свойства можно охарактеризовать следующими усредненными параметрами:

относительная диэлектрическая проницаемость . .	3—6
удельное объемное сопротивление	10^{11}—10^{14} Ом·м;
тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 10^6 Гц	0,01—0,06;
электрическая прочность	15—50 МВ/м.

П о л и в и н и л х л о р и д (ПВХ) — твердый продукт полимеризации газообразного винилхлорида $H_2C{=}CH{-}Cl$, представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом H замещен атомом Cl. Название винилхлорид происходит от слова «винил» для группы атомов $H_2C{=}CH{-}$ (стирол может быть назван в и н и л б е н з о л о м).

Поливинилхлорид имеет состав $(C_2H_3Cl)_n$ и следующее строение:



Благодаря сильным полярным межмолекулярным связям, прочно сцепляющим молекулярные цепи, поливинилхлорид является мате-

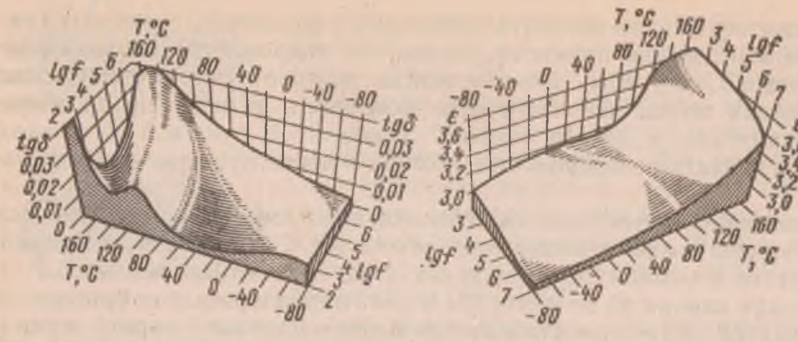
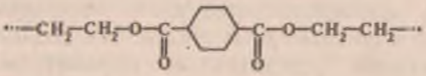


Рис. 7.6. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости полиэтилентерефталата от температуры и частоты

риалом жестким и негибким. Для придания эластичности к ПВХ добавляют пластификаторы, в качестве которых используют органические полярные жидкости с высокой точкой кипения. Пластификатор раздвигает молекулярные цепи, ослабляет взаимодействие между ними, благодаря чему макромолекулы приобретают возможность перемещаться друг относительно друга; иными словами, пластификатор играет роль своеобразной «молекулярной смазки». Введение полярного пластификатора ухудшает электрические свойства полимера.

Полиэтилентерефталат (лавсан) — это термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и терефталевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$, имеющей строение



при молекулярной массе порядка 30000. Он обладает значительной механической прочностью и достаточно высокой температурой размягчения. Это — дипольный диэлектрик. Свойства лавсана характеризует рис. 7.6.

Лавсан применяют для изготовления волокон, пленок и для других целей. При повышенных температурах он быстро окисляется на воздухе, так что обработку размягченного нагревом материала производят в атмосфере нейтрального газа (азота).

Полиамидные смолы также имеют линейное строение молекул и являются термопластичными веществами. Они отличаются высокой механической прочностью и эластичностью, растворимы лишь в незначительном числе растворителей (в частности, в крезоле и расплавленном феноле). Применяют их для изготовления искусственных волокон и пластических масс. Из этих смол в СССР особенно распространен капрон, строение которого

$$\cdots-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-\cdots$$

Полиамиды стареют под действием света, влаги, температурных изменений. Это проявляется в ухудшении пластичности, снижении механической прочности. Полиамидам присуща относительно высокая гигроскопичность, легкая деформируемость при повышенных температурах.

У всех полярных полимеров диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом частоты и сложным образом зависит от температуры. Диэлектрические потери определяются процессами *дипольно-сегментальной* и *дипольно-групповой* релаксации, следствием чего является наличие максимумов в температурной зависимости $\mathrm{tg}\delta$ (рис. 7.6). При повышенных температурах, когда полимер находится в пластичном состоянии, существенную роль начинают играть потери, обусловленные электропроводностью.

Полярные полимеры, по сравнению с неполярными, характеризуются примерно на два порядка бо́льшим значением $\mathrm{tg}\delta$ и заметно меньшим удельным объемным сопротивлением. Поэтому они используются в основном как изоляционные и конструкционные материалы в диапазоне низких частот. Следствием полярности является сильная зависимость удельного поверхностного сопротивления от влажности окружающей среды.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Из непластифицированного ПВХ изготавливают изделия, способные работать в химически агрессивных средах. Пленки из полиэтилентерефталата (лавсана) используют в качестве несущей основы при изготовлении ленты магнитной записи. Из этого материала можно получать тонкие пленки для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру $-60 \div +150°C$. Пленки из лавсана с наиболее высокой механической прочностью имеют толщину около 6,5 мкм. Конденсаторы из таких пленок обладают большей рабочей температурой (до 150°C) по сравнению с бумажными и меньше последних по размерам.

Органическое стекло в основном применяется как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в производстве различных конструкционных деталей радиоаппаратуры (корпусы приборов, ручки и кнопки управления, клавиши переключения диапазонов, каркасы индуктивных катушек и т. п.). На основе полиамидов изготавливают эмальлаки, образующие прочные эластичные диэлектрические покрытия на металлических проводах.

§ 7.4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ПЛАСТМАССЫ И СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Композиционные порошковые пластмассы, предназначенные для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества (искусственные смолы — прост-

ранственные или линейные полимеры) и наполнителей (древесная мука, очесы хлопчатника, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно и т. д.). Кроме того, в массу добавляют красители и для получения наилучших технологических свойств — пластификаторы.

Наполнитель удешевляет пластмассу и в то же время улучшает механические характеристики изделия. В ряде случаев при введении наполнителя (например, кварцевой муки, талька и др.) наблюдается улучшение электрических свойств диэлектриков. При массовом производстве изделий одинаковой формы и размеров применение пластических масс обеспечивает высокую производительность труда.

В качестве связующего вещества используют феноло-формальдегидные, крезоло-формальдегидные, анилино-формальдегидные, карбамидо-формальдегидные, меламино-формальдегидные, фурфурольные, кремнийорганические и другие смолы. На основе этих смол с разными наполнителями отечественная промышленность выпускает более 60 марок порошков, обладающих различными свойствами, для производства деталей радиоэлектронной аппаратуры.

Феноло-формальдегидные смолы получают посредством нагревания в закрытом котле водяного раствора фенола

—OH и формальдегида $H—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—H$ в присутствии катализатора.

В результате реакции поликонденсации выделяется и осаждается на дне котла коричневая масса, которая и является синтетической смолой.

Феноло-формальдегидные смолы могут быть изготовлены как термореактивными, так и термопластичными. Если в реакции участвует не менее одного моля формальдегида на моль фенола, получается термореактивная смола — *бакелит*. При изготовлении бакелита используют щелочной катализатор, обычно аммиак. В результате в смоловарочном котле из фенола и формальдегида получается бакелит в стадии А (*резол*); он обладает плавкостью (температура размягчения 55—80°C) и легко растворяется в спирте.

При нагреве резол подвергается дополнительной полимеризации и через обладающую промежуточными свойствами стадию В (*резитол*) переходит в окончательную стадию С (*резит*). Для перехода из стадии А в стадию С необходима температура не ниже 110—140°C. В отличие от бакелита в стадии А бакелит в стадии С неплавок (при нагревании до высокой температуры он может лишь обуглиться и сгореть) и не растворяется ни в спирте, ни в других растворителях. Следовательно, бакелит является типичным термореактивным веществом.

Бакелит (имеется в виду бакелит в стадии С, в которой он находится в готовой продукции) обладает повышенной механической прочностью. Однако он мало эластичен и не отличается высокой стойкостью к воздействию воды. Отрицательным свойством его является склонность к обугливанию — образованию на поверхности проводящих

электрический ток следов при воздействии поверхностных электрических разрядов. Бакелит широко используют при изготовлении композиционных пластмасс.

Феноло-формальдегидные смолы, благодаря наличию в их молекулах гидроксильных групп — OH, полярны. Электрические свойства бакелита в стадии А невысоки (ρ порядка 10^6 Ом·м). При запекании смолы они улучшаются — для бакелита в стадии С значение ρ составляет около 10^{11} Ом·м; $\varepsilon = 4{,}5$; $\mathrm{tg}\delta = 0{,}01$.

Крезоло-формальдегидные смолы (CH_3—C_6H_4—OH) имеют менее выраженные полярные свойства по сравнению с фенольными.

При замене фенола (в реакции с формальдегидом) анилином $C_6H_5NH_2$ получают анилино-формальдегидные смолы. Их полярные свойства выражены еще слабее, так как группа NH_2 менее полярна, чем группа —OH; это способствует уменьшению гигроскопичности.

Кроме перечисленных смол для изготовления композиционных пластмасс применяют много других, в том числе и кремнийорганических смол. Использование последних позволяет получить пластмассы с нагревостойкостью 300°C и более.

Исходное сырье тщательно измельчается и перемешивается. Изготовленный таким образом пресс-порошок идет на формовку изделий.

Прессование изделий из пластмасс обычно производят на гидравлических прессах, обеспечивающих создание достаточно большого давления. Если требуется одновременно нагрев и давление, то пластины пресса или сама пресс-форма снабжаются электронагревательным устройством.

Формовка путем прессования используется обычно при изготовлении изделий из термореактивных пластмасс.

Литье под давлением применяют для получения изделий из термопластичных пластмасс. Материал подогревают и размягчают вне пресс-формы и затем вдавливают в нее. Этот способ допустим и для термореактивных материалов при малых количествах засыпаемого в бункер пресс-порошка.

Наилучшими электрическими свойствами среди композиционных пластмасс обладают материалы на основе анилино-формальдегидной смолы. Аминопласты ценны тем, что позволяют придавать им любую яркую окраску, тогда как феноло-формальдегидные пластмассы из-за темно-коричневого цвета самой смолы окрашивают только в коричневый или черный цвет. Коричневый краситель вводят, как правило, в пресс-порошки с повышенными электрическими характеристиками.

Применение композиционных пластмасс в радиоэлектронике в качестве электроизоляционных и чисто конструкционных материалов очень широко: из них изготавливают корпусы радиоприемников, телевизоров, измерительных приборов, наушники, ламповые панельки, клеммные щитки, головки кнопок, рукоятки, штепсельные разъемы и др. Изготовление таких изделий обычной механической обработкой было бы весьма трудоемко, прессование же из пластмассы позволяет получить их за одну технологическую операцию.

Разновидностью композиционных пластмасс являются *слоистые пластики*, в которых в качестве наполнителя используют листовые

волокнистые материалы. К слоистым пластикам относятся гетинакс и текстолит.

Гетинакс получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной феноло-формальдегидной смолой в стадии А или другими смолами этого же типа. Для производства используется прочная и нагревостойкая пропиточная бумага. Пропитку производят с помощью водной суспензии формальдегидной смолы. Листы бакелизированной бумаги после их сушки собирают в пакеты и эти пакеты прессуют на гидравлических прессах при температуре 160°С под давлением 10—12 МПа. Во время прессования смола сначала размягчается, заполняя поры между листами и волокнами, а затем затвердевает, переходя в неплавкую стадию резита. В результате волокнистая основа связывается в прочный монолитный материал.

Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Так, удельное объемное сопротивление гетинакса вдоль слоев в 50—100 раз ниже, чем поперек; электрическая прочность вдоль слоев в 5—8 раз ниже, чем поперек.

Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как волокнистая основа и пропитывающее вещество обладают полярными свойствами. Его электрическая прочность (перпендикулярно слоям) составляет около 30 МВ/м, $\varepsilon = 6 \div 7$, а $\operatorname{tg}\delta = 0{,}04 \div 0{,}08$ (на частоте 10^6 Гц).

Для изготовления печатных схем низкочастотных цепей радиоаппаратуры используют фольгированный гетинакс. В настоящее время выпускается около десяти марок такого материала. Он представляет собой гетинакс, облицованный с одной или с двух сторон электрической красно-медной фольгой толщиной 0,035—0,05 мм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путем избирательного травления.

Текстолит — пластик, аналогичный гетинаксу, но его изготавливают из пропитанной хлопчатобумажной ткани.

§ 7.5. ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КОМПАУНДЫ

Компаундами называют смеси различных изоляционных веществ (смол, битумов, эфиров, целлюлозы и т. д.), которые переводят в жидкое состояние чаще всего путем разогрева до достаточно высокой температуры; затвердевание происходит при охлаждении расплавленного компаунда. Такие компаунды часто называют *термокомпаундами*.

Для электронной аппаратуры, состоящей из элементов, чувствительных к воздействию повышенной температуры, большое значение получили компаунды, отверждающиеся при комнатной или несколько более высокой температуре вследствие полимеризации, протекающей благодаря вводимым в их состав специальным отвердителям.

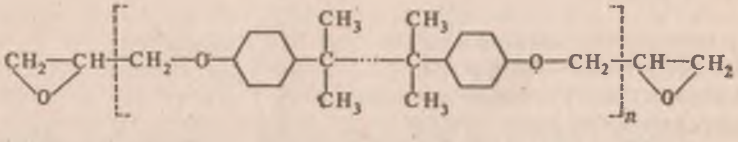
По назначению различают две основные группы компаундов: пропиточные и заливочные. Последние используют для заполнения сравнительно больших полостей, промежутков между различными деталями, для защиты изоляции от увлажнения, для увеличения пробивного напряжения, для улучшения теплоотвода, повышения механической прочности и т. д.

По свойствам компаунды подразделяют на термопластичные и термореактивные. Термопластичные компаунды размягчаются при нагревании (для пропитки или заливки) и отвердевают при охлаждении. К их числу относятся битумные компаунды. *Битумами* называют группу нефтяных аморфных термопластичных материалов, которые представляют собой сложные смеси углеводородов.

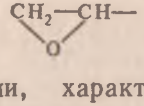
Термореактивные компаунды необратимо отверждаются в результате происходящих в жидком состоянии химических реакций. Они, как правило, обладают более высокой нагревостойкостью по сравнению с термопластичными компаундами, так как при нагревании уже не размягчаются. Однако заливка термореактивным компаундом практически исключает возможность ремонта детали или прибора в случае их повреждения. К числу термореактивных относятся компаунды на основе полиэфирных, кремнийорганических и эпоксидных смол. Наиболее широкое распространение в электронной технике получили *эпоксидные компаунды*, отличающиеся высокой механической прочностью, высокой нагревостойкостью, а также хорошими электрическими свойствами. Эти компаунды представляют собой композиции на основе эпоксидных смол и отвердителей (различных химических соединений, вступающих в реакцию с функциональными группами эпоксидных смол или являющихся катализаторами отверждения). Кроме смолы и отвердителя в компаундах могут быть пластификаторы, наполнители, разбавители и т. д. В зависимости от состава имеются компаунды, отверждающиеся при комнатной температуре или при подогреве.

Эпоксидные смолы являются продуктами поликонденсации хлорированных глицеринов с двухатомными фенолами в щелочной среде. Наиболее распространена смола, получаемая при взаимодействии эпихлоргидрина глицерина с дефенилолпропаном (дианом), называемая обычно диановой.

Структурная формула диановой смолы следующая:



Концевые группы



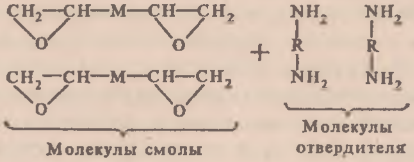
называемые эпокси-группами, характерны для любой разновидности эпоксидной смолы. В зависимости от количественного соотношения реагирующих компонентов и условий проведения реакции образующиеся смолы представляют собой окрашенные жидкие или густовязкие продукты различной молекулярной массы.

Эпоксидная смола как таковая не обладает технически необходимыми свойствами и поэтому не интересна для практического использо-

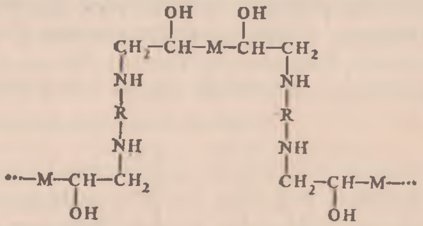
вания. Под влиянием отвердителей на холоде или при нагревании эпоксидные смолы претерпевают такое химическое изменение, которое делает их ценными для практического применения.

В качестве отвердителей обычно применяют амины или ангидриды кислот. Наиболее распространенными отвердителями из аминов являются гексаметилендиамин, полиамины, метафенилендиамин и др.; из ангидридов — малеиновый и фталевый. В случае применения аминов затвердевание эпоксидной смолы протекает при более низких температурах, тогда как использование ангидридов кислот требует нагревания до температуры выше 100°С.

В качестве примера рассмотрим процесс отверждения при добавлении к эпоксидной смоле диаминов, молекулы которых содержат по две аминогруппы NH_2. Упростим структурную формулу смолы, обозначив через М всю цепочку атомов между концевыми эпоксигруппами:



Отверждение идет с отщеплением водорода от диаминов, «раскрытием» кольца в эпокси-группах и появлением у отвержденного компаунда гидроксильных групп — ОН, обеспечивающих значительный захват (адгезию его к полярным диэлектрикам и металлам):



Эпоксидные компаунды обладают малой усадкой при затвердевании, исключительной прочностью и весьма высокими влагозащитными свойствами.

Компаунды широко применяют для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют также для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Некоторые разновидности эпоксидных компаундов обладают высокой оптической однородностью и прозрачностью к излучению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Благодаря этим свойствам они находят применение в качестве оптических согласующих (иммерсионных) сред при выводе излучения из светодиодов.

§ 7.6. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

Общие сведения

Стекла — неорганические квазиаморфные твердые вещества, в которых при наличии ближнего порядка отсутствует дальний порядок в расположении частиц.

По химическому составу неорганические стекла подразделяют на элементарные, халькогенидные и оксидные. Свойства диэлектриков проявляют лишь *оксидные стекла*. Основу оксидного стекла составляет стеклообразующий окисел. К числу стеклообразующих окислов относятся SiO_2, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5. Наибольшее распространение получили силикатные стекла (т. е. на основе SiO_2) благодаря высокой химической устойчивости, а также дешевизне и доступности сырьевых компонентов. Для придания определенных физических свойств, а также из технологических соображений в состав силикатных стекол вводят окислы различных металлов (наиболее часто — щелочных и щелочно-земельных).

Сырьем для изготовления стекол служат следующие материалы: кварцевый песок SiO_2, сода Na_2CO_3, поташ K_2CO_3, известняк $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, сульфат натрия Na_2SO_4, бура $Na_2B_4O_7$, борная кислота H_3BO_3, сурик Pb_3O_4, полевой шпат $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$ и др.

Сырьевые материалы измельчают, отвешивают в нужных соотношениях и тщательно перемешивают; полученную при этом шихту загружают в стекловарочную печь. В крупном производстве применяют ванные печи, а для получения небольшого количества стекла с точно выдержанным составом — горшковые печи. При нагреве шихта плавится, летучие составные части (H_2O, CO_2, SO_3) из нее удаляются, а оставшиеся окислы химически реагируют между собой, в результате чего образуется однородная стекломасса, которая и идет на выработку листового стекла или стеклянных изделий.

Формовку изделий из стекла осуществляют путем выдувания, центробежного литья, вытяжки, прессования, отливки и т. п. Необходимо отметить, что стеклообразное состояние материала получается лишь при быстром охлаждении стекломассы. В случае медленного охлаждения начинается частичная кристаллизация, стекло теряет прозрачность из-за нарушения однородности, а отформованные изделия обладают при этом невысокой механической прочностью.

В процессе охлаждения расплава сильно изменяется вязкость стекломассы. Для любого стекла на графике температурной зависимости вязкости различают две характерные точки, соответствующие температурам текучести $T_т$ и стеклования $T_с$. При температурах выше $T_т$ у стекла проявляются свойства текучести, типичные для жидкого состояния. Вязкость различных стекол при температуре $T_т$ примерно одинакова и равна 10^8 Па·с. Температуре стеклования $T_с$, ниже которой проявляется хрупкость стекла, соответствует вязкость порядка 10^{12} Па·с.

Интервал температур между $T_т$ и $T_с$ называют интервалом размягчения, в котором стекло обладает пластичными свойствами. Для боль-

шинства применяемых в технике силикатных стекол $T_с$ = 400 — 600°С, а $T_т$ = 700 — 900°С , т. е. интервал размягчения составляет несколько сотен градусов. Чем шире интервал размягчения, тем технологичнее стекло, поскольку легче отформовать изделия требуемой формы.

Изготовленные стеклянные изделия подвергают отжигу, чтобы устранить опасные местные механические напряжения в стекле, возникшие при быстром и неравномерном его остывании. При отжиге изделие нагревают до некоторой достаточно высокой температуры («температура отжига»), а затем медленно охлаждают.

Зависимость свойств стекол от их химического состава

Силикатные стекла по составу, а в связи с этим и по электрическим свойствам (тангенсу угла диэлектрических потерь и удельной проводимости) можно подразделить на три группы.

1. *Бесщелочные стекла* (отсутствуют окислы натрия и калия). В эту группу входит число кварцевое стекло (плавленый кварц). Стекла данной группы обладают высокой нагревостойкостью, высокими электрическими свойствами, но из них трудно изготавливать изделия, особенно сложной конфигурации и с малыми допусками по размерам.

2. *Щелочные стекла без тяжелых окислов или с незначительным их содержанием*. Эта группа стекол состоит из двух подгрупп: а) натриевые; б) калиевые и калиево-натриевые. В эту группу входит большинство обычных стекол. Они отличаются пониженной нагревостойкостью, легко обрабатываются при нагреве («технологичны»), но имеют пониженные электрические свойства.

3. *Щелочные стекла с высоким содержанием тяжелых окислов* (например, силикатно-свинцовые и бариевые). Эти стекла, обладая удовлетворительной обрабатываемостью, имеют повышенные электрические свойства, приближающиеся при нормальной температуре к электрическим свойствам стекол первой группы.

Силикатные стекла устойчивы к действию кислот, за исключением плавиковой кислоты HF, которая их растворяет; стойкость этих стекол к щелочам значительно меньше.

Кварцевое стекло получают из чистой двуокиси кремния при температурах выше 1700°С. Такая стекломасса обладает очень узким интервалом размягчения и даже при температурах выше 1700°С характеризуется высокой вязкостью. Поэтому из нее удается получить изделия только простейшей конфигурации.

Основу микроструктуры кварцевого стекла составляют кремний-кислородные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$. Эти тетраэдры, соединяясь друг с другом через кислородные ионы, образуют сплошные трехмерные сетки. Дальний порядок (т. е. строгая периодичность) в расположении тетраэдров отсутствует, что является признаком аморфного тела. В принципе кварцевое стекло можно рассматривать как неорганический пространственный полимер (полимерное тело).

Кварцевое стекло обладает рядом замечательных свойств. Оно имеет наименьшее значение температурного коэффициента линейного расширения α_l из всех известных веществ вообще; у остальных стекол по сравнению с кварцевым стеклом значение α_l в 10—20 раз больше. Кварцевое стекло обладает очень высоким пределом прочности на сжатие (до 2100 МПа), которая в 4—5 раз превышает предел прочности на сжатие других стекол. Предел прочности при растяжении кварцевого стекла хотя и выше, чем у других стекол, но существенно ниже по сравнению с пределом прочности на сжатие. Он составляет около 60 МПа.

Высокая механическая прочность в сочетании с малым температурным коэффициентом линейного расширения обусловливают высокую стойкость кварцевого стекла к тепловым импульсам. Нагретое докрасна кварцевое стекло можно моментально погружать в холодную воду, не вызывая его разрушения. Благодаря высокой нагревостойкости и химической инертности к действию большинства реактивов кварцевое стекло получило широкое применение в технологии производства чистых веществ в качестве конструкционного материала (реакторы, ампулы, лодочки, тигли и т. п.).

Кварцевое стекло отличается высокой прозрачностью для излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра вплоть до длины волны порядка 4 мкм. Поэтому оно является ценным оптическим материалом; из него изготавливают линзы, призмы, оптические окна, баллоны ламп ультрафиолетового излучения и др.

По электрическим свойствам кварцевое стекло относится к хорошим высокочастотным диэлектрикам ($\varepsilon = 3{,}8$; $\rho \geqslant 10^{16}$ Ом·м; $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ — на частоте 10^6 Гц).

Для улучшения технологических характеристик (понижения температуры варки, расширения интервала размягчения) в состав стекол вводят окислы щелочных металлов. При этом существенно ухудшаются электрические свойства стекол: снижается удельное сопротивление, возрастают диэлектрические потери. Отрицательное влияние щелочных окислов на электрические свойства силикатных стекол обусловлено изменениями в структуре материала, сводящимися к разрыхлению пространственной сетки и образованию тупиковых ветвей (рис. 7.7,*а*). Разрыхление кислородного каркаса (обрыв связей) вызывает понижение температуры размягчения стекла. С другой стороны, слабо связанные щелочные ионы под действием теплового движения могут срываться с мест закрепления и перемещаться из одной ячейки пространственной сетки в другую. При этом усиливается ионно-релаксационная поляризация, что сопровождается увеличением диэлектрической проницаемости (рис. 7.7,*б*) и тангенса угла диэлектрических потерь. Одновременно наблюдается уменьшение удельного сопротивления материала (рис. 7.7, *в*), так как возрастает количество ионов, участвующих в процессе электропроводности.

Изменение электрических свойств стекла при введении в него щелочной добавки зависит от радиуса щелочного иона. Чем меньше радиус ионов, тем больше их подвижность, тем больший вклад вносят они в удельную проводимость материала. Поскольку ион натрия имеет

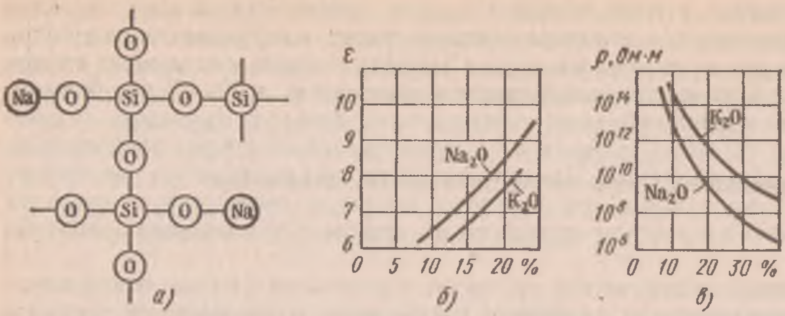


Рис. 7.7. Влияние щелочных окислов на структуру (*а*) и свойства (*б*,*в*) силикатных стекол (по оси абсцисс отложено содержание Na_2O или K_2O в процентах по массе)

меньший размер, чем ион калия, отрицательное влияние Na_2O на электрические свойства стекла сказывается сильнее, чем влияние K_2O.

Экспериментально установлено, что при одновременном присутствии двух различных щелочных окислов в составе стекла его электрические свойства могут быть значительно лучше, чем при наличии только одного щелочного окисла в количестве, равном суммарному содержанию двух окислов (рис. 7.8). Это явление называют *нейтрализационным* или *полищелочным эффектом*.

Стекла, содержащие в больших количествах окислы тяжелых металлов (бария, титана, свинца) характеризуются малыми потерями даже при значительной добавке щелочных окислов. Атомы многовалентного металла, встраиваясь в структурную сетку стекла, не образуют тупиковых ветвей. Поэтому увеличение их концентрации не приводит к возрастанию релаксационных потерь. Более того, становясь на месте существующих обрывов ветвей, такие ионы могут соединить оборванные концы и укрепить пространственную сетку.

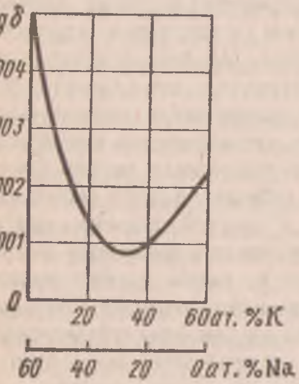


Рис. 7.8. Зависимость tgδ стекол B_2O_3 — Na_2O — K_2O от состава (по оси абсцисс отложено число атомов Na и K, приходящихся на 100 молекул B_2O_3; сумма атомных концентраций Na и K во всех случаях равна 60%)

Диэлектрическая проницаемость всех стекол увеличивается с повышением температуры. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости различных технических стекол находится в пределах $(30 \div 500)10^{-6}$ K^{-1}.

Кратковременная электрическая прочность стекол при электрическом пробое мало зависит от их состава, решающим оказывается влияние воздушных включений — пузырей в толще стекла. В однородном электрическом поле электрическая прочность стекла очень велика и в некоторых случаях может достигать 500 МВ/м.

В неоднородном поле пробой стекла в связи с краевым эффектом происходит при значительно более низких напряженностях. При высоких частотах (а при высоких температурах также и при низких частотах и даже при постоянном напряжении) пробой стекла носит тепловой характер.

Классификация стекол по техническому назначению

Электровакуумные стекла. Определяющим параметром стекол для изготовления из них баллонов, ножек и других деталей электровакуумных приборов является температурный коэффициент линейного расширения. Он имеет очень важное значение при пайке и сварке различных стекол, при впайке металлической проволоки или ленты в стекло. Значения α_l стекла и соединяемых с ним материалов должны быть приблизительно одинаковыми, так как иначе при изменении температуры может произойти растрескивание стекла, а также нарушение герметичности в месте ввода металлической проволоки в стекло. Кроме того, для высокочастотных приборов используют стекла с низкими диэлектрическими потерями. Электровакуумные стекла подразделяют и маркируют по численным значениям температурного коэффициента линейного расширения. Так как стекла — это материалы с маленьким значением температурного коэффициента линейного расширения, а у металлов (см. Приложение) наблюдается закономерная связь температуры плавления со значением температурного коэффициента линейного расширения, то в стекла удается впаивать только тугоплавкие металлы или металлические сплавы, у которых α_l такой же, как у тугоплавких металлов.

Поэтому электровакуумные стекла подразделяют на

платиновые (платинитовые) .	$\alpha_l = (85 \div 92)\,10^{-7}$ K^{-1};
молибденовые	$\alpha_l = (46 \div 52)\,10^{-7}$ K^{-1};
вольфрамовые	$\alpha_l = (35 \div 42)\,10^{-7}$ K^{-1};

По химическому составу электровакуумные стекла относятся к группе боросиликатных ($B_2O_3 + SiO_2$) или алюмосиликатных ($Al_2O_3 + SiO_2$) материалов с добавками щелочных окислов. Названия «платиновое», «молибденовое», «вольфрамовое» определяются не составом стекла, а только тем, что значения α_l этих стекол близки к α_l платины, молибдена, вольфрама. Температурный коэффициент линейного расширения возрастает при увеличении содержания щелочных окислов. В обозначении марки электровакуумного стекла после буквы С указывают значение α_l и серия разработки. Например, марка С89-5 характеризует стекло с $\alpha_l = 89 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} серии 5.

Изоляторные стекла. Стекла легко металлизируются и используются в качестве герметизированных вводов в металлические корпусы различных приборов (конденсаторов, диодов, транзисторов и др.). На рис. 7.9 изображены стеклянные изоляторы *1* со слоем вожженного серебра *2*, припаянные к металлической крышке *3* герметизированного конденсатора. Другим элементом изоляции, часто встречающимся в дискретных полупроводниковых приборах, является стек-

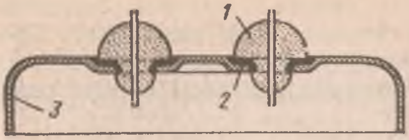


Рис. 7.9. Стеклянные изоляторы (1) со слоем вожженного серебра (2), припаянные к металлической крышке (3)

лянная буса, изолирующая металлические выводы прибора от фланца корпуса, на котором располагается полупроводниковый кристалл с *p-n*-переходами. Стеклянные бусы изготавливают из капилляров, нарезанных в виде трубок и колец определенных размеров. Обычно в качестве материала таких проходных изоляторов используют щелочное силикатное стекло.

Цветные стекла. Обычные силикатные стекла прозрачны для излучения в видимой части спектра. Некоторые добавки придают стеклам соответствующую окраску: CaO — синюю, Cr_2O_3 — зеленую, MnO_2 — фиолетовую и коричневую, UO_3 — желтую и т. д., что используется при изготовлении цветных стекол, светофильтров, эмалей и глазурей.

Лазерные стекла. Стекло может быть использовано в качестве рабочего тела в твердотельных лазерах. Генерирующими центрами являются активные ионы, равномерно распределенные в диэлектрической прозрачной матрице. Как правило, в стеклах отсутствуют ограничения в растворимости активирующих добавок. В практике наиболее часто применяют баритовый крон ($BaO — K_2O — SiO_2$), активированный ионами неодима Nd^{3+}.

Основные преимущества стекол, используемых в лазерах, перед монокристаллами заключаются в их высокой технологичности, оптической однородности, изотропности свойств. Из стекла сравнительно легко изготовить однородные стержни большого размера, что необходимо для достижения высокой выходной мощности лазерного излучения. Однако отсутствие дальнего порядка вызывает уширение линий люминесценции активированного стекла. Следствием этого является снижение степени монохроматичности выходного излучения и увеличение пороговой мощности оптической накачки. К тому же стекла по сравнению с монокристаллами обладают невысокой теплопроводностью, что создает дополнительные трудности для осуществления непрерывного режима генерации. Поэтому лазеры на стекле лучше подходят для генерации импульсов с высокой энергией излучения.

Стекловолокно. Из расплавленной стекломассы методом вытяжки через фильеру с последующей быстрой намоткой на вращающийся барабан можно получать тонкие волокна, обладающие хорошей гибкостью и повышенной механической прочностью. Большая гибкость и прочность стекловолокна объясняются ориентацией частиц поверхностного слоя стекла, имеющей место при вытягивании стекловолокна из расплавленной стекломассы и его быстром охлаждении.

Весьма тонкие стеклянные волокна (диаметром 4—7 мкм) имеют настолько высокую гибкость, что могут обрабатываться способами текстильной технологии. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткут стеклянные ткани, ленты и шланги. Преимуществами стеклянной волокнистой изоляции перед изоляцией из орга-

нических волокон являются высокая нагревостойкость, значительная механическая прочность, относительно малая гигроскопичность и хорошие электроизоляционные свойства. Для производства стекловолокна используют щелочные алюмосиликатные, бесщелочные и малощелочные алюмоборосиликатные стекла.

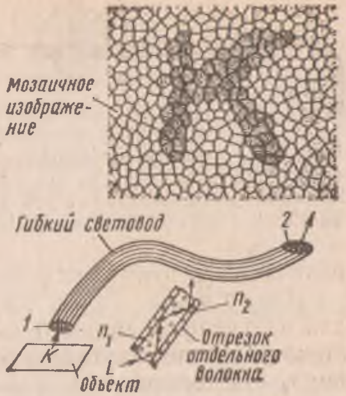


Рис. 7.10. Пояснение к принципу действия световода

С в е т о в о д ы. Тонкие стеклянные волокна используют для передачи света между источником и приемником излучения. Отдельные волокна могут быть соединены в световые кабели (жгуты) с внутренними межволоконными светоизолирующими покрытиями. Совокупность методов и средств передачи световой информации с помощью тончайших волокон получила название волоконной оптики, которая является важной составной частью оптоэлектроники.

Волоконные устройства имеют ряд преимуществ перед линзовыми. Они отличаются компактностью и надежностью. С их помощью можно осуществить поэлементную передачу изображения с достаточно высокой разрешающей способностью, причем передача изображения возможна по искривленному пути. Существенным моментом является скрытность передачи информации и высокая помехозащищенность оптического канала связи, в котором сами волокна играют роль световодов, т. е. служат направляющими системами — канализируют свет от источника к приемнику информации. Направляющее действие волокон достигается за счет эффекта многократного полного внутреннего отражения (рис. 7.10).

Для передачи изображения используют волокна диаметром 5—15 мкм. Чтобы предотвратить просачивание света из одного волокна в другое, их снабжают светоизолирующей оболочкой, которую изготавливают из стекла с меньшим показателем преломления, нежели у сердцевины. Тогда световой луч L, падая из среды, оптически более плотной (n_1 — больший), на поверхность раздела со средой, оптически менее плотной (n_2 — меньший), под углом, большим предельного, будет испытывать полное внутреннее отражение и, многократно отражаясь, пойдет вдоль волокна, как это показано на отрезке отдельного волокна (рис. 7.10). Изображение целого объекта, например буквы *K* на странице книги, может быть передано по пучку согнутых волокон, если передающий конец световода *1* поставить на освещаемый по световоду объект; на приемном конце световода *2* изображение будет мозаичным, как это показано в верхней части рис. 7.10. Световой кабель диаметром 5—6 мм содержит несколько сотен тысяч светоизолированных волокон. Для правильной передачи изображения требуется регулярная укладка волокон в жгуте, т. е. относительное расположение волокон на его входном и выходном торцах должно быть одинаковым.

С помощью волоконных жгутов легко осуществить преобразование оптического изображения, его кодирование и дешифровку. Световые кабели из волокон с коническим сечением могут усиливать освещенность объектов за счет концентрации светового потока, уменьшать или увеличивать изображение.

Специальные технологические приемы (осаждение пленок на подложку, ионное легирование, ионный обмен) позволяют изготовить плоские световоды, которые являются основой оптических интегральных схем.

§ 7.7. СИТАЛЛЫ

Ситаллы — это стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. Они занимают промежуточное положение между обычными стеклами и керамикой. Недостатком стекол считается процесс местной кристаллизации — расстекловывание, приводящий к появлению неоднородности и ухудшению свойств стеклянных изделий. Если в состав стекол, склонных к кристаллизации, ввести одну или несколько добавок веществ, дающих зародыши кристаллизации, то удается стимулировать процесс кристаллизации стекла по всему объему изделия и получить материал с однородной микрокристаллической структурой.

Технология получения ситалла состоит из нескольких операций. Сначала получают изделие из стекломассы теми же способами, что и из обычного стекла. Затем его подвергают чаще всего двухступенчатой термической обработке при температурах 500 — 700°С и 900 — 1100°С. На первой ступени происходит образование зародышей кристаллизации, на второй — развитие кристаллических фаз. Содержание кристаллических фаз к окончанию технологического процесса достигает порядка 95%, размеры оптимально развитых кристаллов составляют 0,05—1 мкм. Изменение размеров изделий при кристаллизации не превышает 1—2%.

Таким образом, ситаллы отличаются от стекол тем, что в основном имеют кристаллическое строение, а от керамики — значительно меньшим размером кристаллических зерен.

Кристаллизация стекла может быть обусловлена фотохимическими и каталитическими процессами. В первом случае центрами кристаллизации служат мельчайшие частицы металлов (серебра, золота, меди, алюминия и др.),выделяющиеся из соответствующих окислов, входящих в состав стекла, под влиянием облучения с последующей термообработкой для проявления изображения. Для инициирования фотохимической реакции обычно используют ультрафиолетовое излучение. При термообработке происходит образование и рост кристаллитов вокруг металлических частиц. Одновременно при проявлении материал приобретает определенную окраску. Стеклокристаллические материалы, получаемые таким способом, называют *фотоситаллами*. Если облучать не всю поверхность изделия, а лишь определенные участки, то можно вызвать локальную кристаллизацию в заданном объеме.

Закристаллизованные участки значительно легче растворяются в плавиковой кислоте, нежели примыкающие к ним стеклообразные области. Это позволяет травлением получать в изделиях отверстия, выемки и т. п.

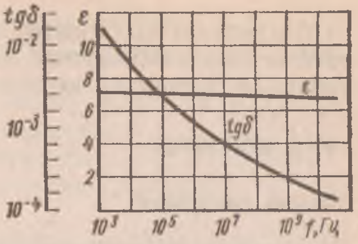


Рис. 7.11. Зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ситалла от частоты

Технология изготовления ситаллов упрощается, если в качестве катализаторов кристаллизации использовать соединения, ограниченно растворимые в стекломассе или легко кристаллизующиеся из расплава. К числу таких соединений относятся TiO_2, FeS, B_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, фториды и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. При каталитической кристаллизации необходимость в предварительном облучении отпадает. Получаемые при этом стеклокристаллические материалы называют *термоситаллами*.

По внешнему виду ситаллы представляют собой плотные материалы белого и от светло-бежевого до коричневого цвета. Они отличаются повышенной механической прочностью, могут иметь как очень маленький, так и большой коэффициент линейного расширения, высокую теплопроводность и удовлетворительные электрические характеристики. Ситаллы с маленькими α_l весьма нагревостойки. Механическая прочность их мало меняется при нагревании до температуры 700 — 800°C. Типичные зависимости ε и tgδ от частоты для ситаллов показаны на рис. 7.11. Диэлектрические потери в ситаллах во многом определяются свойствами остаточной стекловидной фазы.

Свойства ситаллов

Плотность	2,3—2,8 Мг/м³
Водопоглощение	0,01%
Температурный коэффициент линейного расширения	$(12\div120)\ 10^{-7}$ К$^{-1}$
Удельная теплопроводность	0,8—2,5 Вт/(м·К)
Температура текучести	750—1350°С
Предел прочности при изгибе	50—260 МПа
Удельное объемное сопротивление	10^8—10^{12} Ом·м
Электрическая прочность	25—75 МВ/м
Тангенс угла диэлектрических потерь ($f = 10^6$ Гц)	$(10—800)\ 10^{-4}$.

Многие ситаллы обладают высокой химической стойкостью к действию сильных кислот (кроме HF) и щелочей. Доступность сырья и простая технология обеспечивают невысокую стоимость изделий.

По техническому назначению ситаллы можно подразделить на установочные и конденсаторные. Установочные ситаллы широко используют в качестве подложек гибридных интегральных микросхем и дискретных пассивных элементов (например, тонкопленочные резис-

торы), деталей СВЧ-приборов и некоторых типов электронных ламп. Достоинством ситалловых конденсаторов являются повышенная электрическая прочность по сравнению с керамическими конденсаторами.

§ 7.8. КЕРАМИКА

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Под керамикой понимают большую группу диэлектриков с разнообразными свойствами, объединенных общностью технологического цикла.

Слово «керамика» произошло от греческого «керамос», что значит «горшечная глина». Раньше все материалы, содержащие глину, называли керамическими. В настоящее время под словом «керамика» понимают не только глиносодержащие, но и другие неорганические материалы, обладающие сходными свойствами. При изготовлении из них изделий требуется высокотемпературный обжиг.

Для современной радиоэлектроники важное значение имеют керамические диэлектрики, которым присущи многие положительные свойства: высокая нагревостойкость, отсутствие у большинства материалов гигроскопичности, хорошие электрические характеристики при достаточной механической прочности, стабильность характеристик и надежность, стойкость к воздействию излучения высокой энергии, развитию плесени и поражению насекомыми. Сырье для производства основных радиокерамических изделий доступно и дешево.

Преимуществом керамики является возможность получения заранее заданных характеристик путем изменения состава массы и технологии производства. Некоторые керамические диэлектрики благодаря определенным свойствам позволяют наиболее просто решать ряд задач новой техники. Это относится к сегнетокерамике, пьезокерамике и керамическим электретам.

При массовом производстве керамических изделий основные операции технологического процесса могут быть полностью автоматизированы. Существенным достоинством керамического производства является отсутствие ограничений на изготовление изделий необходимой формы и габаритов.

В общем случае керамический материал может состоять из нескольких фаз. Основными фазами являются кристаллическая (одна или несколько) и стекловидная. *Кристаллическую фазу* образуют различные химические соединения или твердые растворы этих соединений. Основные свойства керамики — диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность — во многом зависят от особенностей кристаллической фазы.

Стекловидная фаза представляет собой прослойки стекла, связывающие кристаллическую фазу. Технологические свойства керамики — температура спекания, степень пластичности керамической массы при формовании — определяются в основном количеством стекловидной

фазы. От ее содержания зависят также плотность, степень пористости и гигроскопичность материала. Некоторые виды радиокерамики вообще не содержат стекловидной фазы.

Наличие *газовой фазы* (газы в закрытых порах) обусловлено способом обработки массы и приводит к снижению механической и электрической прочности керамических изделий, а также вызывает диэлектрические потери при повышенных напряженностях поля вследствие ионизации газовых включений.

При изготовлении радиокерамики в качестве основных кристаллообразующих компонентов наряду с природными минералами, такими, как кварц, глинозем, тальк, широко используют окислы и карбонаты различных металлов.

Особенности технологического цикла

Выбор метода изготовления керамического изделия зависит от свойств применяемого материала, особенностей конфигурации изделия и массовости заказа. Однако любая технологическая схема керамического производства в качестве обязательных включает в себя следующие операции: 1) тонкое измельчение и тщательное смешивание исходных компонентов; 2) пластификация массы и образование формовочного полуфабриката; 3) формование заготовок из пластифицированной массы; 4) спекание изделий (высокотемпературный обжиг).

Измельчение и *смешивание* сырьевых компонентов производится в шаровых и вибрационных мельницах. Мельница тонкого помола представляет собой стальной барабан, футерованный изнутри износостойкой резиной. В качестве мелющих тел используют керамические или стальные шары различного диаметра. Измельчение массы происходит за счет ударного воздействия шаров или истирания частиц между шарами. Помол может быть «сухим» и «мокрым». Более тонкое измельчение достигается в водной среде.

Полученная таким способом шихта пластифицируется органическим пластификатором. Пластификаторы подразделяют на водорастворимые и расплавляемые. Наиболее часто используют поливиниловый спирт и парафин.

Формование изделий осуществляют методом прессования, пластической протяжкой (выдавливанием) через мундштук или горячим литьем под давлением. Крупногабаритные изделия сложной конфигурации формуют путем литья жидкой керамической массы (водного шликера) в гипсовые формы, которые разбирают при извлечении заготовок.

Наиболее ответственной технологической операцией является спекание изделий, которое проводят в муфельных или туннельных электрических печах при температурах 1300° С и выше. При спекании происходит выжигание пластификатора, завершаются химические реакции между компонентами. За счет слияния частиц фиксируется форма изделия, материал приобретает необходимую механическую прочность и заданные физические и электрические свойства. В зависимости от состава материала спекание (обжиг) может производиться не только в

окислительной, но и в нейтральной и даже в восстановительной атмосфере.

В процессе обжига вследствие испарения влаги, выгорания пластификатора и уплотнения материала происходит усадка изделий, т. е. уменьшение их размеров. В зависимости от состава шихты, количества пластификатора и режимов обжига усадка изменяется в широких пределах и может превышать 20%. Принимая во внимание это обстоятельство, необходимо при формовке заготовок давать им завышенные размеры. Заранее оценить усадку довольно трудно, поэтому допуски на размеры керамических изделий, особенно крупногабаритных, сравнительно велики (до 5% от линейного размера).

Классификация и свойства керамических материалов

Керамические материалы, относящиеся к диэлектрикам, по техническому назначению можно подразделить на установочные и конденсаторные.

Установочную керамику применяют для изготовления разного рода изоляторов и конструкционных деталей: опорных, проходных, подвесных, антенных изоляторов радиоустройств, подложек интегральных микросхем, ламповых панелей, внутриламповых изоляторов, корпусов резисторов, каркасов индуктивных катушек, оснований электрических печей и др. Кроме того, из керамики изготавливают свыше 50% всех конденсаторов.

По электрическим свойствам установочную и конденсаторную керамику подразделяют на низкочастотную и высокочастотную. Из низкочастотных установочных материалов наиболее распространен и з о л я т о р н ы й ф а р ф о р. Сырьем для его изготовления служат специальные сорта глины, кварцевый песок и щелочной полевой шпат. При обжиге глина теряет кристаллизационную воду и, взаимодействуя с кварцем, образует основную кристаллическую фазу — муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Промежутки между кристаллическими зернами заполняются стекловидной фазой, возникающей за счет расплавления полевого шпата. Наличие стеклофазы обусловливает низкую пористость и высокую плотность фарфора, его водонепроницаемость, достаточно высокую электрическую и механическую прочность. Однако из-за большого содержания щелочных окислов в стеклофазе материал обладает значительными диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta \approx 10^{-2}$), что затрудняет его использование на высоких частотах.

Промежуточное положение между высокочастотными и низкочастотными диэлектриками занимает р а д и о ф а р ф о р. Улучшение его электрических свойств по сравнению с изоляторным фарфором достигается путем введения в состав исходной шихты окиси бария, резко снижающей диэлектрические потери и проводимость стекловидной фазы. На рис. 7.12 показаны зависимости удельного объемного сопротивления от температуры, из которых видно, что удельное сопротивление радиофарфора *2* выше на два порядка удельного сопротивления изоляторного фарфора *1*.

В связи с высоким содержанием глины (до 40%) радиофарфор отличается большой пластичностью массы, что позволяет изготавливать из него как мелкие, так и крупногабаритные изделия.

Дальнейшим усовершенствованием радиофарфора является ультрафарфор, относящийся к группе материалов с высоким содержанием глинозема (более 80%).

Глинозем, или окись алюминия, существует в виде низкотемпературной γ- или высокотемпературной α-модификации. Лучшими электрическими свойствами обладает α-Al_2O_3 (корунд).

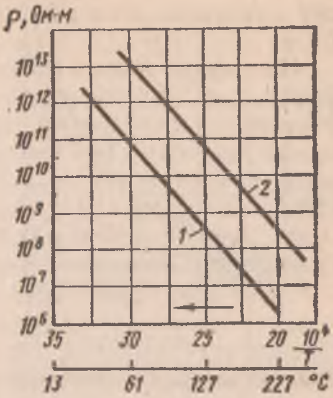


Рис. 7.12. Зависимость удельного объемного сопротивления от температуры:

1 — изоляторного фарфора; 2 — радиофарфора

Глинозем, используемый в производстве радиокерамики, содержит обе модификации, поэтому производят предварительную его обработку. Эта обработка сводится к обжигу его при температуре 1380—1420° С, когда γ-модификация переходит в α-модификацию с объемным сжатием до 14%. Предварительный обжиг глинозема значительно снижает усадочные коэффициенты изделия. Применение при обжиге глинозема специальных добавок, например, борной кислоты, заметно повышает содержание α-глинозема.

Ультрафарфор является высокочастотным диэлектриком, в котором сочетаются низкие диэлектрические потери с высокой механической прочностью и удовлетворительными для промышленного производства технологическими параметрами.

Такое сочетание свойств во многом объясняется наличием в нем бариевого стекла, которое, с одной стороны, способствует улучшению электрических свойств материала, а с другой — ускоряет спекание, образуя жидкую фазу в процессе обжига. В результате удается получить плотную керамику при относительно невысоких температурах спекания (1360—1370° С).

В качестве установочного материала большое распространение получил ультрафарфор УФ-46, отличающийся простотой технологии и высокой пластичностью массы.

Материал УФ-53 при достаточно хорошей пластичности обладает более высокими по сравнению с УФ-46 электрическими свойствами (рис. 7.13) и механической прочностью и предназначается для установочных деталей и конденсаторов, к которым предъявляются повышенные требования. Последующие разработки керамики типа ультрафарфора обладают еще более благоприятным комплексом электрических и физико-механических свойств.

Корундовая керамика с содержанием глинозема 95—99% получила название алюминоксида. Этот материал отличается низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот и при повышен-

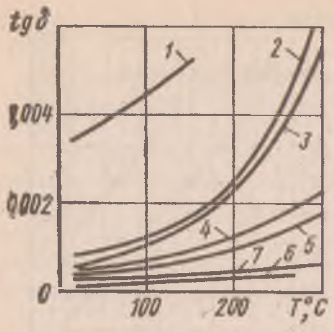


Рис. 7.13. Температурная зависимость tgδ основных видов плотной установочной радиокерамики при $f = 1$ МГц:

1 — радиофарфор; 2 — ультрафарфор УФ-46; 3 — стеатит; 4 — шпинелевая керамика; 5 — ультрафарфор УФ-53; 6 — цельзиановая керамика; 7 — алюминоксид

ных температурах (рис. 7.13), обладает весьма высокой нагревостойкостью (до 1600°С), а также большой механической прочностью и хорошей теплопроводностью. Удельная теплопроводность алюминоксида в 10—20 раз выше, чем у изоляторного фарфора. Однако он имеет неблагоприятные технологические характеристики, обладает большой абразивностью, непластичен, отличается высокой температурой спекания (до 1750°С). Высокая абразивность затрудняет механическую обработку сырых заготовок и шлифование обожженных деталей.

Керамика из алюминоксида используется в качестве вакуумплотных изоляторов в корпусах полупроводниковых приборов и подложек интегральных микросхем. Из нее изготавливают также внутриламповые изоляторы с пористой структурой. Пористая керамика выгодна тем, что при концентрации металлического геттера, используемого для получения высокого вакуума, а также при осаждении паров бария и тория, возникающих при работе катода электронных ламп, на поверхности керамических внутриламповых изоляторов не образуется сплошной токопроводящей пленки. Кроме того, пористая керамика легко выдерживает значительные перепады температур, которые неизбежны при изготовлении электровакуумного прибора.

Разновидностью алюминоксида является п о л и к о р, обладающий особо плотной структурой (его плотность близка к рентгеновской плотности Al_2O_3). В отличие от обычной корундовой керамики поликор прозрачен, поэтому его применяют для изготовления колб некоторых специальных источников света. Благодаря высокой плотности поликора можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности. Поэтому поликор является ценным материалом для осаждения пассивных элементов гибридных интегральных микросхем.

Существенным преимуществом керамических подложек по сравнению со стеклянными и ситалловыми является их высокая теплопроводность. Скорость отвода теплоты от тонкопленочных элементов во многом определяет допустимые значения рассеиваемой в них электрической мощности. Среди неметаллических материалов наиболее высокой теплопроводностью [200—250 Вт/(м·К)] обладает окись бериллия. Керамика на основе окиси бериллия (95—99% BeO) получила название б р о к е р и т а. Ее теплопроводность в 200—250 раз превышает теплопроводность стекол и стеклокристаллических материалов. К тому же она имеет высокие электрические параметры: $\rho = 10^{16}$ Ом·м, $\text{tg}\delta \leqslant 3\cdot10^{-4}$ (на частоте 1 МГц). Металлизация изделий из брокерита обеспечивает получение вакуумных спаев керамики с медью и коваром.

Помимо подложек для интегральных микросхем брокеритовую керамику применяют в особо мощных приборах СВЧ. Недостатком этого материала является токсичность порошкообразной BeO, что требует соблюдения строгих мер техники безопасности на всех этапах технологического цикла изготовления керамических изделий.

Низкими диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот обладает также цельзиановая, стеатитовая и форстеритовая керамика. В состав цельзиановой керамики входят предварительно синтезированное соединение $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, называемое цельзианом, углекислый барий $BaCO_3$ и каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), которые при обжиге изделий образуют дополнительно кристаллическую фазу цельзиана и высокобариевое алюмосиликатное стекло.

Характерными особенностями цельзиановой керамики являются очень низкий температурный коэффициент линейного расширения ($2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}), незначительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ($6 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}) и повышенная по сравнению с другими керамическими материалами электрическая прочность (до 45 МВ/м). В нормальных условиях преобладает электронная электропроводность; ионная составляющая электропроводности становится значительной лишь при температурах свыше 600°С.

Цельзиановую керамику используют для изготовления каркасов высокостабильных индуктивных катушек, изоляторов и высокочастотных конденсаторов большой реактивной мощности.

Технологические характеристики цельзиановой керамики достаточно благоприятны, масса пластична, температура ее спекания невысока. Недостатком цельзиановой керамики является сравнительно небольшая механическая прочность.

Стеатитовую керамику получают на основе природного минерала — талька ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), который отличается высокой пластичностью. Основной кристаллической фазой, образующейся при обжиге заготовок, является клиноэнстатит ($MgO \cdot SiO_2$). Преимуществами стеатитовой керемики являются ее малая абразивность и незначительная усадка при обжиге (1,0—1,5%). Поэтому из нее можно изготавливать мелкие детали с повышенной точностью в размерах. Стеатит применяют в качестве высокочастотных проходных изоляторов, опорных плат, изолирующих колец, деталей корпусов полупроводниковых приборов, а также в виде пористой вакуумной керамики для внутриламповых изоляторов.

Недостатком стеатита является невысокая стойкость к резким изменениям температуры и очень узкий температурный интервал спекания (1330—1350°С). При низкой температуре обжига изделие получается пористым с пониженной механической прочностью. При превышении температуры наблюдается резкое возрастание количества жидкой фазы в черепке, сопровождаемое снижением ее вязкости. В результате, изделия из тальковой керамики легко деформируются при обжиге.

Форстеритовую керамику ($2MgO \cdot SiO_2$) применяют для изготовления изоляторов вакуумных и полупроводниковых приборов, когда требуется вакуумплотный согласованный спай с метал-

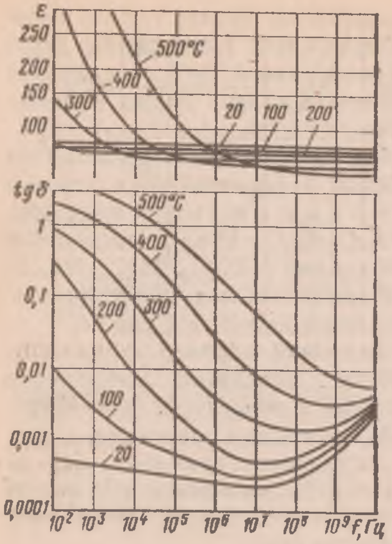


Рис. 7.14. Зависимости ε и tgδ рутиловой керамики от частоты при различных температурах

лом, обладающим повышенным температурным коэффициентом линейного расширения, например, с медью.

Конденсаторная керамика может быть с повышенным ($\varepsilon = 10 \div 230$) и высоким ($\varepsilon > 900$) значениями диэлектрической проницаемости. В первом случае при частоте 1 МГц tgδ не превышает 0,0006, т. е. керамика принадлежит к высокочастотным диэлектрикам, во втором при частоте 1000 Гц $\mathrm{tg}\delta = 0{,}002 \div 0{,}025$ и такую керамику относят к низкочастотным диэлектрикам. Конденсаторную керамику используют соответственно для производства низкочастотных и высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжения. Желательно, чтобы все конденсаторные материалы имели возможно меньшее значение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости.

Специальными материалами для высокочастотных конденсаторов являются «титанатовые» керамические диэлектрики (т и к о н д ы). Среди них можно выделить керамику на основе рутила (TiO_2), перовскита ($CaTiO_3$), титаната стронция ($SrTiO_3$). Некоторые свойства рутиловой керамики иллюстрирует рис. 7.14. Из рисунка видно, что частотные зависимости диэлектрической проницаемости при различных температурах для рутиловой керамики пересекаются и α_ε меняет знак. В области низких частот и повышенных температур преобладающее влияние имеет ионно-релаксационная поляризация с несколькими видами релаксаторов; значение ε оказывается высоким, а знак температурного коэффициента диэлектрической проницаемости — положительным. При высоких частотах главную роль играют электронная и ионная поляризации; при этом знак температурного коэффициента диэлектрической проницаемости отрицательный. То же можно отметить и для области низких частот при невысоких температурах. Из рис. 7.14 видно также, что значения tgδ, незначительные при комнатной температуре, существенно возрастают при ее увеличении. При высоких частотах температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь выражена слабо.

Керамика с большим содержанием рутила или титанатов кальция и стронция характеризуется пониженной электрической прочностью (8—12 МВ/м). Кроме того, титанатовая керамика подвержена электрохимическому старению при длительной выдержке под постоянным напряжением. Вследствие высокого отрицательного значения α_ε (от

$-1500 \cdot 10^{-6}$ до $-3000 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) эти материалы используются для изготовления лишь таких конденсаторов, к которым не предъявляются требования температурной стабильности емкости.

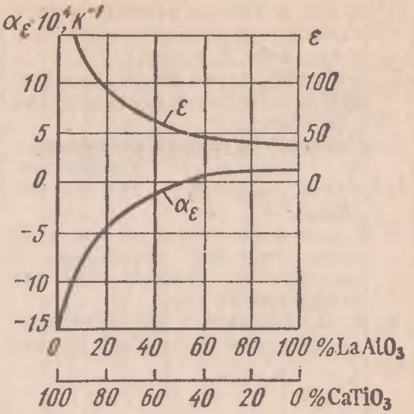


Рис. 7.15. Зависимость диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента от состава твердого раствора системы $CaTiO_3$—$LaAlO_3$

Повышения температурной стабильности свойств материалов добиваются за счет снижения диэлектрической проницаемости путем введения в состав керамики кристаллообразующего компонента с положительным α_ε. Такие тиконды иногда называют термокомпенсированными. К этой группе материалов относятся титано-циркониевая керамика (твердые растворы TiO_2 — ZrO_2; $CaTiO_3$ — $CaZrO_3$), л а н т а н о в а я к е р а м и к а системы $LaAlO_3$—$CaTiO_3$, с т а н н а т н а я к е р а м и к а, в которой кристаллической фазой служат твердые растворы станната кальция $CaSnO_3$, титаната кальция $CaTiO_3$ и цирконата кальция $CaZrO_3$. Изменяя состав твердых растворов, можно получить очень незначительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости как с положительным, так и с отрицательным знаком (рис. 7.15). Керамика на основе указанных твердых растворов используется для изготовления высокочастотных термостабильных конденсаторов. Преимуществом станнатной керамики перед титанатовой является более высокая устойчивость к длительному воздействию постоянного напряжения.

Следует отметить, что в ряде случаев в качестве конденсаторных материалов применяют и некоторые виды установочной керамики (ультрафарфор, стеатит, цельзиановая керамика).

Основу низкочастотной конденсаторной керамики составляют титанат бария $BaTiO_3$ и твердые растворы с сегнетоэлектрическими свойствами. Благодаря присущей сегнетоэлектрикам доменной поляризации к о н д е н с а т о р н а я с е г н е т о к е р а м и к а обладает весьма высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 900 \div 8000$), которая однако не отличается температурной стабильностью и зависит также от частоты и напряженности электрического поля.

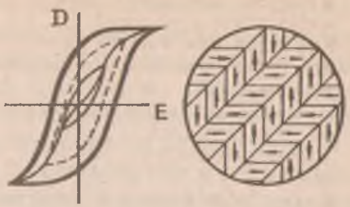
Более подробно свойства сегнетокерамики рассмотрены в гл. 8.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каким образом можно классифицировать диэлектрики по свойствам и техническому назначению?
2. Чем отличается реакция полимеризации от реакции поликонденсации?
3. Чем различаются свойства линейных и пространственных полимеров?

4. Какие полимеры используются в качестве высокочастотных диэлектриков и почему?
5. Как и для каких целей производят изделия из композиционных пластмасс?
6. Назовите основные преимущества эпоксидных компаундов. Каков механизм их отверждения?
7. Какие виды стекол нашли наиболее широкое применение в электронной технике и для каких целей?
8. В чем сходство и различие между ситаллом и стеклом? Какова технология изготовления ситаллов и для каких целей они применяются?
9. Каковы операции технологического цикла при изготовлении керамических изделий? В чем преимущества керамического производства?
10. Приведите примеры установочных высокочастотных керамических диэлектриков. Назовите наиболее характерные области их применения.
11. На каких принципах основано создание термостабильной конденсаторной керамики?

8 Активные диэлектрики



1. $BaTiO_3$, $LiNbO_3$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, $PbTiO_3$
2. $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, KH_2PO_4, $NaNO_2$

В сегнетоэлектриках вследствие доменного строения наблюдается нелинейная зависимость индукции от напряженности электрического поля. Относительная ориентация электрических моментов доменов определяется симметрией кристаллической решетки. Переполяризация сегнетоэлектриков в переменных полях сопровождается диэлектрическим гистерезисом. По внутреннему строению и типу химической связи сегнетоэлектрики подразделяют на ионные и дипольные кристаллы, для которых характерны различные механизмы спонтанной поляризации.

§ 8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Активными называют диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий и использовать эти воздействия для создания функциональных элементов электроники. Активные диэлектрики позволяют осуществить генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, запоминание или преобразование информации. По мере наращивания сложности электронной аппаратуры и перехода к функциональной электронике роль и значение активных материалов при решении важнейших научных и технических задач непрерывно возрастают.

К числу активных диэлектриков относят сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электреты; материалы квантовой электроники; жидкие кристаллы; электро-, магнито- и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами и др.

Свойствами активных диэлектриков могут обладать не только твердые, но также жидкие и даже газообразные вещества (например, активная среда газовых лазеров). По химическому составу это могут быть органические и неорганические материалы. По строению и свойствам их можно подразделить на кристаллические и аморфные, полярные и неполярные диэлектрики. Ряд материалов проявляет свою активность лишь благодаря наличию в них спонтанной или устойчивой остаточной поляризации. Однако поляризованное начальное состояние не является обязательным условием проявления активности материала при внешних воздействиях. Строгая классификация активных ди-

электриков, охватывающая многие отличительные признаки этих материалов, оказывается весьма затруднительной. К тому же резкой границы между активными и пассивными диэлектриками не существует. Один и тот же материал в различных условиях его эксплуатации может выполнять либо пассивные фукции изолятора или конденсатора, либо активные функции управляющего или преобразующего элемента.

В зависимости от технического назначения существенно различны и требования к материалам. Так, одно из главных требований, предъявляемых к пассивным диэлектрикам, заключается в сохранении стабильности свойств при внешних воздействиях. В то же время требования к активному материалу совершенно противоположные: чем сильнее изменяются его свойства при внешних возмущениях, тем лучше может выполнять активный элемент функции управления энергией или преобразования поступающей информации.

В большинстве случаев активные диэлектрики классифицируют по роду физических эффектов, которые можно использовать для управления свойствами материалов. Однако такая классификация, хотя и является вполне логичной и обоснованной, все же не позволяет четко отделить одну группу материалов от другой. Это связано с тем, что многие материалы проявляют высокую чувствительность по отношению к нескольким видам энергетических воздействий. Наибольшей универсальностью в этом плане характеризуются сегнетоэлектрики, которые сочетают в себе свойства пьезо- и пироэлектриков, электрооптических и нелинейно-оптических материалов. Они могут выступать и в качестве электретов. Вместе с тем, сегнетоэлектрики обладают рядом специфических, только им присущих свойств. Важнейшим из них является нелинейное изменение поляризованности при воздействии электрического поля. Это обстоятельство позволяет выделить сегнетоэлектрики в самостоятельную группу активных диэлектриков. То же самое можно сказать и о жидких кристаллах, спецификой которых является анизотропия свойств и высокая структурная подвижность молекул, проявляющаяся во многих оптических эффектах, несвойственных другим веществам.

Из всего многообразия активных диэлектриков в настоящей главе рассмотрены лишь те, которые нашли наиболее широкое практическое применение.

§ 8.2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Основные свойства

Сегнетоэлектриками называют вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики, как правило, имеют доменную структуру. *Домены* представляют собой макроскопические области, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая возникает под влиянием внутренних процессов в диэлектрике. Направления электрических моментов у разных

доменов различно. Поэтому суммарная поляризованность образца в целом может быть равна нулю. В принципе, если кристалл имеет малые размеры, то он может состоять всего лишь из одного домена. Однако крупные образцы всегда разбиваются на множество доменов, поскольку однодоменное состояние энергетически невыгодно. Разбиение на домены уменьшает электростатическую энергию сегнетоэлектрика.

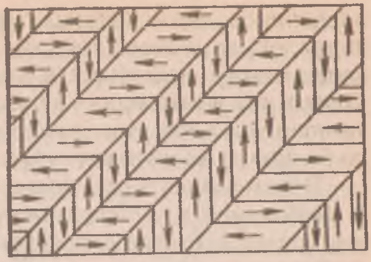


Рис. 8.1. Схема расположения доменов в кристалле титаната бария тетрагональной модификации

В монокристалле относительная ориентация электрических моментов доменов определяется симметрией кристаллической решетки. Например, в тетрагональной модификации титаната бария ($BaTiO_3$) возможны шесть направлений спонтанной поляризованности: антипараллельных или перпендикулярных друг другу. Соответственно для этого случая различают 180-градусные и 90-градусные доменные границы. Типичная доменная структура для сегнетоэлектриков подобного типа показана на рис. 8.1. Энергетически наиболее выгодной является такая структура, при которой обеспечивается электрическая нейтральность доменных границ, т. е. проекция вектора поляризации на границу со стороны одного домена должна быть равна по длине и противоположна по направлению проекции вектора поляризации со стороны соседнего домена. По этой причине электрические моменты доменов ориентируются по принципу «голова» к «хвосту». Установлено, что линейные размеры доменов составляют от 10^{-4} до 10^{-1} см.

Внешнее электрическое поле изменяет направления электрических моментов доменов, что создает эффект очень сильной поляризации. Этим объясняются свойственные сегнетоэлектрикам сверхвысокие значения диэлектрической проницаемости (до сотен тысяч). *Доменная поляризация* связана с процессами зарождения и роста новых доменов за счет смещения доменных границ, которые в итоге вызывают переориентацию вектора спонтанной поляризованности в направлении внешнего электрического поля.

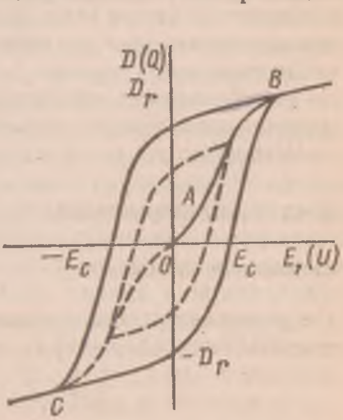


Рис. 8.2. Основная кривая поляризации сегнетоэлектрика и петля диэлектрического гистерезиса

Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является *нелинейная зависимость* их электрической индукции от напряженности электрического поля, показанная на рис. 8.2. При воздействии слабого электрического поля связь между D и E носит приблизительно линейный характер (участок OA). На этом участке преобладают про-

цессы обратимого смещения (флуктуации) доменных границ. В области более сильных полей (область AB) смещение доменных границ носит необратимый характер. При этом разрастаются домены с преимущественной ориентацией, у которых вектор спонтанной поляризации образует наименьший угол с направлением поля. При некоторой напряженности поля, соответствующей точке B, все домены оказываются ориентированными по полю. Наступает *состояние технического насыщения*. В монокристаллах состояние технического насыщения соответствует однодоменному состоянию. Некоторое возрастание индукции в сегнетоэлектрике на участке технического насыщения обусловлено процессами индуцированной (т. е. электронной и ионной) поляризации. Ее роль усиливается с повышением температуры. Кривую OAB называют основной кривой поляризации сегнетоэлектрика (кривая заряда сегнетоэлектрического конденсатора).

Если в поляризованном до насыщения образце уменьшить напряженность поля до нуля, то индукция в ноль не обратится, а примет некоторое остаточное значение D_r. При воздействии полем противоположной полярности индукция быстро уменьшается и при некоторой напряженности поля изменяет свое направление. Дальнейшее увеличение напряженности поля вновь переводит образец в состояние технического насыщения (точка C). Отсюда следует, что переполяризация сегнетоэлектрика в переменных полях сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Напряженность поля E_c, при которой индукция проходит через ноль, называется *коэрцитивной силой*.

Диэлектрический гистерезис обусловлен необратимым смещением доменных границ под действием поля и свидетельствует о дополнительном механизме диэлектрических потерь, связанных с затратами энергии на ориентацию доменов. Площадь гистерезисной петли пропорциональна энергии, рассеиваемой в диэлектрике за один период. Вследствие потерь на гистерезис сегнетоэлектрики характеризуются весьма большим тангенсом угла диэлектрических потерь, который в типичных случаях принимает значение порядка 0,1.

Совокупность вершин гистерезисных петель, полученных при различных значениях амплитуды переменного поля, образует основную кривую поляризации сегнетоэлектрика (см. рис. 8.2).

Нелинейность поляризации по отношению к полю и наличие гистерезиса обусловливают зависимость диэлектрической проницаемости и емкости сегнетоэлектрического конденсатора от режима работы. Для характеристики свойств материала в различных условиях работы нелинейного элемента используют понятия статической, реверсивной, эффективной и других диэлектрических проницаемостей.

Статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{ст}$ определяется по основной кривой поляризации сегнетоэлектрика:

$$\varepsilon_{ст} = D/(\varepsilon_0 E) = 1 + P/(\varepsilon_0 E) \approx P/(\varepsilon_0 E).$$

Реверсивная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_р$ характеризует изменение поляризации сегнетоэлектрика в переменном электрическом поле при одновременном воздействии постоянного поля.

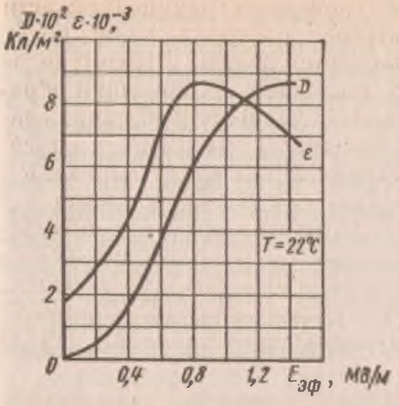


Рис. 8.3. Зависимости электрической индукции D и статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ст}$ титаната бария от напряженности электрического поля

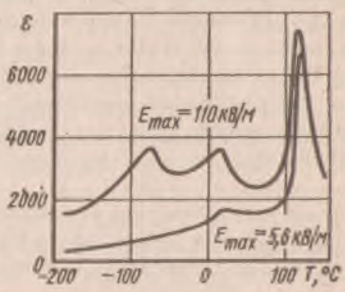


Рис. 8.4. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от температуры при различной напряженности электрического поля

Эффективную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{эф}$, как и эффективную емкость конденсатора, определяют по действующему значению тока I (несинусоидального), проходящего в цепи с нелинейным элементом при заданном действующем напряжении U с угловой частотой ω:

$$\varepsilon_{эф} \sim C_{эф} = I/(\omega U).$$

Диэлектрическую проницаемость, измеряемую в очень слабых электрических полях, называют *начальной*.

На рис. 8.3 показана типичная для сегнетоэлектриков зависимость статической диэлектрической проницаемости от напряженности поля.

Специфические свойства сегнетоэлектриков проявляются лишь в определенном диапазоне температур. В процессе нагревания выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. Температура T_K такого фазового перехода получила название *сегнетоэлектрической точки Кюри*. В точке Кюри спонтанная поляризованность исчезает, а диэлектрическая проницаемость достигает своего максимального значения.

На рис. 8.4 приведена зависимость ε титаната бария от температуры. Из рисунка видно, что при температуре порядка 120°C имеется ярко выраженная точка Кюри, ниже которой материал обладает сегнетоэлектрическими свойствами, хотя в нем и наблюдаются дополнительные структурные изменения (вторичные максимумы на кривых).

Переход сегнетоэлектрика в параэлектрическое состояние сопровождается резким уменьшением tgδ, поскольку исчезают потери на гистерезис.

Классификация сегнетоэлектриков

В настоящее время известно несколько сотен соединений, обладающих свойствами сегнетоэлектриков. Группу сегнетоэлектрических материалов существенно дополняют и расширяют твердые растворы на основе различных соединений. Таким образом, сегнетоэлектричество является достаточно широко распространенным явлением в диэлектриках. При этом сегнетоэлектрические кристаллы характеризуются многообразием структурных типов, что свидетельствует о различии молекулярных механизмов возникновения спонтанной поляризации. Температура перехода в спонтанно поляризованное состояние (точка Кюри) у различных сегнетоэлектриков составляет от нескольких кельвинов (например, у $Pb_2Nb_2O_7$ $T_K = 15$ К) до полутора тысяч кельвинов (например, у $LiNbO_3$ $T_K = 1483$ К), а спонтанная поляризованность — от 10^{-5} до 3 Кл/м²).

По типу химической связи и физическим свойствам все сегнетоэлектрики принято подразделять на две группы: 1) ионные кристаллы; 2) дипольные кристаллы.

У соединений первой группы характерным структурным элементом кристаллической решетки является кислородный октаэдр, благодаря чему эти материалы получили название сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. К ионным сегнетоэлектрикам относятся титанат бария ($BaTiO_3$), титанат свинца ($PbTiO_3$), ниобат калия ($KNbO_3$), ниобат лития ($LiNbO_3$), танталат лития ($LiTaO_3$), йодат калия (KIO_3), барий-натриевый ниобат ($Ba_2NaNb_5O_{15}$) или сокращенно — БАНАН и др.

У кристаллов сегнетоэлектриков второй группы имеются готовые полярные группы атомов, способные занимать различные положения равновесия. К дипольным сегнетоэлектрикам относятся сегнетова соль ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, дигидрофосфат калия ($KH_2PO_4$), нитрит натрия $NaNO_2$ и др. Именно в кристаллах сегнетовой соли впервые были обнаружены особенности в поведении диэлектриков, обусловленные спонтанной поляризацией. Отсюда произошло и название всей группы материалов со специфическими свойствами — сегнетоэлектрики.

Ионные и дипольные сегнетоэлектрики существенно различаются по свойствам. Так, все соединения кислородно-октаэдрического типа нерастворимы в воде, обладают значительной механической прочностью, легко получаются в виде поликристаллов по керамической технологии. Наоборот, дипольные сегнетоэлектрики обладают высокой растворимостью в воде и малой механической прочностью. Например, растворимость сегнетовой соли в воде столь велика, что ее кристаллы можно распилить с помощью влажной нити. Благодаря высокой растворимости в воде можно легко вырастить крупные монокристаллы этих соединений из водных растворов.

Подавляющее большинство сегнетоэлектриков первой группы имеет значительно более высокую температуру Кюри и большее значение спонтанной поляризованности, нежели сегнетоэлектрики второй группы. У значительной части дипольных сегнетоэлектриков точка Кюри лежит намного ниже комнатной температуры.

Микроскопический механизм спонтанной поляризации

Для понимания причин и природы спонтанной поляризации необходимо знание атомной структуры и ее изменений при фазовых переходах. Рассмотрим в качестве примера возникновение спонтанной поляризации в титанате бария ($BaTiO_3$), который по своей научной значимости и техническому применению занимает ведущее место среди сегнетоэлектриков. Именно изучение нелинейных свойств титаната бария, начатое в СССР Б. М. Вулом еще в 1944 г., послужило мощным импульсом к развитию теоретических, экспериментальных и поисковых работ в области сегнетоэлектричества.

При температуре выше 120°С (точка Кюри), титанат бария обладает кристаллической структурой типа перовскит, показанной на рис. 8.5, *а*. В состав элементарной ячейки, имеющей форму куба, входит одна формульная единица типа ABO_3. Основу структуры составляют кислородные октаэдры, в центре которых расположены ионы титана. В свою очередь ионы кислорода центрируют грани кубов, составленных из ионов бария.

Размеры элементарной ячейки больше удвоенной суммы ионных радиусов титана и кислорода. Поэтому ион титана имеет некоторую свободу перемещения в пределах кислородного октаэдра.

При высокой температуре вследствие интенсивного теплового движения ион титана непрерывно перебрасывается от одного кислородного иона к другому, так что усредненное во времени его положение совпадает с центром элементарной ячейки. Благодаря центральной симметрии такая ячейка не обладает электрическим моментом (см. рис. 8.5, *б*, слева).

При температуре ниже $T_K = 120°C$, как показывает опыт, энергия теплового движения недостаточна для переброса иона титана из одного равновесного положения в другое, и он локализуется вблизи одного из окружающих его кислородных ионов. В результате нарушается кубическая симметрия в расположении заряженных частиц, и элементарная ячейка приобретает электрический момент (рис. 8.5, *б*, справа). Одновременно с этим искажается форма ячейки — она вытя-

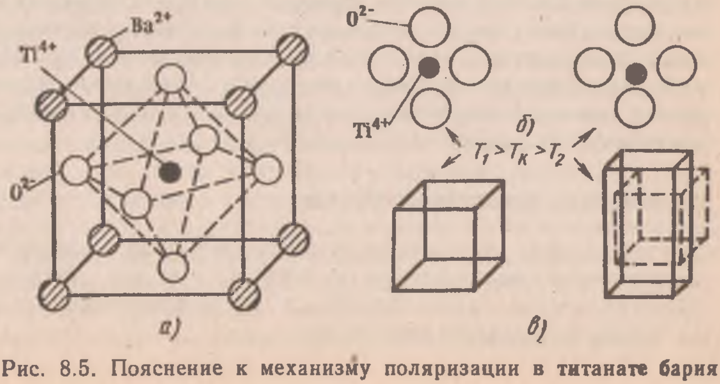


Рис. 8.5. Пояснение к механизму поляризации в титанате бария

гивается по направлению оси, проходящей через центры ионов кислорода и титана, сблизившихся между собой, принимая тетрагональную симметрию.

Взаимодействие между заряженными частицами соседних ячеек приводит к тому, что смещение ионов титана происходит в них согласованно, в одном направлении, а это, в свою очередь, приводит к образованию доменов.

Рассмотренная схема образования спонтанной поляризации $BaTiO_3$ носит качественный характер. Тщательные исследования, выполненные с помощью дифракции нейтронов, показывают, что в действительности фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу обусловлен смещением из симметричных положений не только ионов титана; существенный вклад в электрический момент каждой ячейки вносит и смещение кислородных ионов.

При зарождении новой (сегнетоэлектрической) фазы смещение ионов может происходить в направлении любого из ребер кубической элементарной ячейки. Поэтому в тетрагональной модификации $BaTiO_3$ возможны шесть направлений спонтанной поляризованности. Подобного рода фазовые переходы, наблюдаемые в ионных сегнетоэлектриках, получили название *переходов типа смещения*. Однако появление спонтанной поляризации может происходить не только при смещении ионов, но и за счет упорядочения в расположении дипольных групп, занимающих в симметричной (параэлектрической) фазе с равной вероятностью несколько различных положений равновесия. Такой механизм образования сегнетоэлектрического состояния более характерен для дипольных кристаллов. В качестве типичных примеров можно указать кристаллы сегнетовой соли, нитрита натрия, триглицинсульфата, дигидрофосфата калия и др. Фазовые переходы, связанные со спонтанным упорядочением дипольных моментов, называют *переходами типа «порядок— беспорядок»*.

В некоторых кристаллах электрические моменты соседних элементарных ячеек за счет соответствующего смещения ионов или упорядочения дипольных моментов оказываются ориентированными во взаимно противоположных направлениях. Такие вещества с антипараллельными электрическими моментами называют *антисегнетоэлектриками*. Они также имеют доменное строение, однако спонтанная поляризованность каждого домена равна нулю. В параэлектрической фазе (т. е. выше температуры Кюри) антисегнетоэлектрики могут обладать высокой диэлектрической проницаемостью. Примерами антисегнетоэлектриков являются цирконат свинца ($PbZrO_3$), ниобат натрия $NaNbO_3$, дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$) и др.

Применение сегнетоэлектриков

В техническом применении сегнетоэлектриков наметилось несколько направлений, важнейшими из которых следует считать:

1) изготовление малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью;

2) использование материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств;
3) использование сегнетоэлементов в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти;
4) использование кристаллов сегнето- и антисегнетоэлектриков для модуляции и преобразования лазерного излучения;
5) изготовление пьезоэлектрических и пироэлектрических преобразователей.

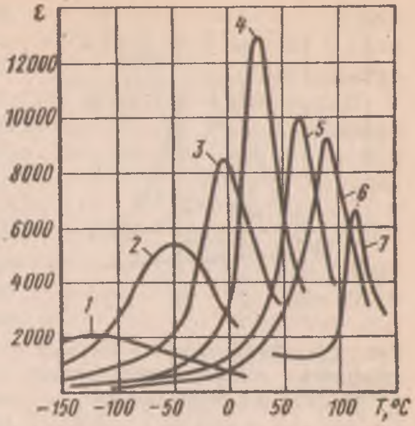


Рис. 8.6. Зависимости ε твердых растворов $BaTiO_3$ — $BaZrO_3$ от температуры при частоте 1 кГц и напряженности поля около 1 кВ/м:
1 — 60% мол. $BaTiO_3$; 2 — 70%; 3 — 75%; 4 — 80%; 5 — 85%; 6 — 90%; 7 — 100%

Конденсаторная сегнетокерамика, как и любой диэлектрик, для производства обычных конденсаторов, должна иметь наибольшую величину диэлектрической проницаемости с малой зависимостью от температуры, незначительные потери, наименьшую зависимость ε и tgδ от напряженности электрического поля (малую нелинейность), высокие значения удельного объемного и поверхностного сопротивлений и электрической прочности.

Одним из важнейших методов получения оптимальных свойств в заданном температурном интервале является использование твердых растворов. Изменением концентрации компонентов в твердом растворе можно регулировать значения диэлектрической проницаемости, смещать температуру Кюри (рис. 8.6), изменять нелинейность поляризации и т. д. В твердых растворах, по сравнению с простыми веществами, можно получить более сглаженные температурные зависимости ε, что имеет важное значение для производства конденсаторов. Однако в большинстве случаев использование однофазных материалов, даже являющихся твердыми растворами, не может обеспечить достаточно слабую температурную зависимость ε. Для ослабления температурных зависимостей параметров конденсаторов в состав сегнетокерамики вводят различные добавки, которые «размывают» сегнетоэлектрический фазовый переход. В большинстве случаев конденсаторные сегнетокерамические материалы содержат несколько кристаллических фаз. При «размытом» фазовом переходе сравнительно слабо выражены и нелинейные свойства диэлектриков.

В промышленности используют несколько сегнетокерамических материалов, каждый из которых применяют для определенных типов конденсаторов, так как ни один материал не отвечает совокупности всех перечисленных требований.

Среди существующей конденсаторной сегнетокерамики можно выделить:

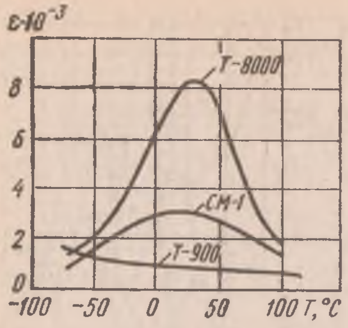


Рис. 8.7. Зависимость ε конденсаторных сегнетокерамических материалов от температуры

1) материалы со слабо выраженной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, например, Т = 900;
2) материалы со сглаженной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры, например, СМ-1;
3) материалы с максимальным значением диэлектрической проницаемости в определенном интервале температур, например Т = 8000 (рис. 8.7).

В материале Т-900 кристаллическая фаза представляет собой твердый раствор титанатов стронция ($SrTiO_3$) и висмута ($Bi_4Ti_3O_{12}$). Максимум ε соответствует точке Кюри $T_K = -140$°C. Рабочий диапазон температур расположен значительно правее T_K; поэтому температурная зависимость ε слегка падающая.

Материал СМ-1 изготавливают на основе титаната бария с добавкой окислов циркония и висмута. Его применяют для производства малогабаритных конденсаторов на низкие напряжения.

Материал Т-8000 имеет кристаллическую фазу, представляющую собой твердый раствор $BaTiO_3 - BaZrO_3$. Точка Кюри этого материала находится в области комнатной температуры, поэтому вблизи нее диэлектрическая проницаемость имеет максимальное значение. Данный материал используют для изготовления конденсаторов, работающих при комнатной температуре (в нешироком интервале температур), в том числе и высоковольтных.

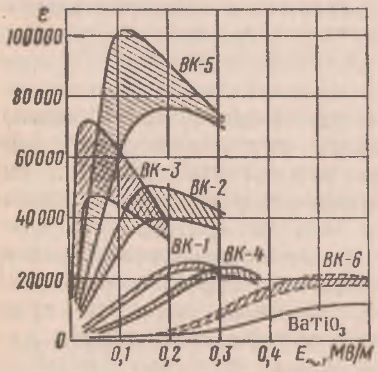


Рис. 8.8. Зависимость ε материалов для варикондов от напряженности переменного электрического поля (для сравнения приведена соответствующая зависимость для $BaTiO_3$)

Распространены и другие сегнетокерамические материалы для конденсаторов, отличающиеся большей диэлектрической проницаемостью и более сглаженной зависимостью ее от температуры.

Материалы для варикондов имеют резко выраженные нелинейные свойства; применяются для изготовления нелинейных конденсаторов — варикондов.

Одна из основных характеристик варикондов — *коэффициент нелинейности* K, определяемый как отношение максимального значения диэлектрической проницаемости (рис. 8.8) при некоторой, максимальной для данного материала, напряженности электрического поля к началь-

ному значению диэлектрической проницаемости. Численное значение коэффициента нелинейности для различных марок варикондов может изменяться от 4 до 50 (в переменном поле). Основной кристаллической фазой в таких материалах являются твердые растворы системы $Ba(Ti,Sn)O_3$ или $Pb(Ti, Zr, Sn)O_3$.

Вариконды предназначены для управления параметрами электрических цепей за счет изменения их емкости при воздействии как постоянного или переменного напряжения, так и нескольких напряжений, приложенных одновременно и различающихся по значению и частоте. В простейшем случае им приходится работать при одновременном воздействии переменного (синусоидального) и постоянного электрических полей, причем $E_{-} \gg E_{\sim}$. Как отмечалось, изменение поляризации сегнетоэлектрика в этих условиях определяется реверсивной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_р$. Она характеризует степень ориентируемости электрических моментов доменов переменным полем при наличии преимущественной направленности их действием постоянного поля. Чем сильнее приложенное к сегнетоэлектрику постоянное поле, т. е. чем больше направленность электрических моментов доменов, тем меньше влияние на суммарную электрическую индукцию в сегнетоэлектрике оказывает переменное поле. Следовательно, при заданной амплитуде переменного поля E_m реверсивная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_р$ с ростом E_{-} уменьшается (рис. 8.9,*а*).

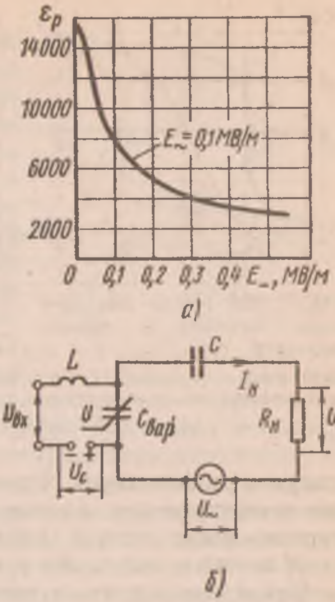


Рис. 8.9. Зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля (*а*) и принципиальная схема диэлектрического усилителя (*б*):

$C_{вар}$ — нелинейный конденсатор с сегнетоэлектриком; U_C — постоянное смещение; C — разделительный конденсатор; L — индуктивная катушка; $R_н$ — сопротивление нагрузки; $U_{\sim}$ — источник питания переменного тока; $U_{вх}$ — управляющий (входной) сигнал

Нелинейные диэлектрические элементы, обычно в тонкопленочном исполнении, являются основой разнообразных радиотехнических устройств — параметрических усилителей, низкочастотных усилителей мощности, фазовращателей, умножителей частоты, модуляторов, стабилизаторов напряжения, управляемых фильтров и др.

В качестве примера использования варикондов приведем принципиальную схему диэлектрического усилителя, основанного на изменении емкости нелинейного конденсатора $C_{вар}$ под влиянием поля входного сигнала $U_{вх}$, обусловливающем изменение тока в нагрузке $I_н$ (рис. 8.9,*б*).

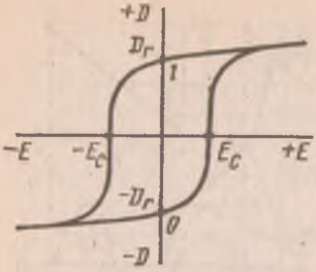


Рис. 8.10. Петля гистерезиса, близкая к прямоугольной

Сегнетоэлектрики с ППГ. Благодаря диэлектрическому гистерезису сегнетоэлектрики можно применять в запоминающих устройствах ЭВМ. Для этих целей необходим материал с возможно более прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), что характерно для монокристаллов (например, триглицинсульфата). В отсутствие внешнего поля сегнетоэлектрик с ППГ имеет два устойчивых состояния, соответствующих различным направлениям остаточной электрической индукции (рис. 8.10). Одно из этих состояний в запоминающей ячейке означает хранение единицы, а другое — хранение нуля. Подавая внешнее напряжение различной полярности, сегнетоэлектрик можно переводить из одного состояния в другое. На этом основаны запись, считывание и стирание информации. Считывание информации можно осуществить без ее разрушения, например, оптическим методом или измерением сопротивления тонкой полупроводниковой пленки, нанесенной на поверхности сегнетоэлектрика.

Время переключения ячейки пропорционально толщине кристалла и при толщинах в несколько десятых долей миллиметра составляет несколько микросекунд. В сегнетокерамике процесс переполяризации в отдельных зернах происходит независимо, и время прорастания доменов определяется размерами зерен, которые можно уменьшить до нескольких микрометров. В этом случае достигается более высокое быстродействие, чем в монокристаллах, хотя ухудшается прямоугольность петли гистерезиса.

Электрооптические кристаллы. Кристаллы ряда сегнето- и антисегнетоэлектриков обладают сильно выраженным *электрооптическим эффектом*, под которым понимают изменение показателя преломления среды, вызванное внешним статическим электрическим полем. Если изменение показателя преломления пропорционально первой степени напряженности, то электрооптический эффект называют линейным (или эффектом Поккельса). Если же наблюдается квадратичная зависимость от напряженности поля, то электрооптический эффект называют квадратичным (или эффектом Керра).

Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов используются для модуляции лазерного излучения. Модуляция светового потока проще всего осуществляется электрическим полем, приложенным к кристаллу, находящемуся между двумя скрещенными поляроидами. Действие такого модулятора основано на зависимости плоскости поляризации светового луча, проходящего через кристалл, от напряженности электрического поля.

Разнообразные конструкции электрооптических модуляторов света созданы на базе кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$), дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) и его дейтерированного аналога KD_2PO_4 (дидейтерофосфат калия). Весьма перспективно применение в качестве электро-

оптического материала прозрачной сегнетокерамики системы ЦТСЛ — твердые растворы цирконата-титаната свинца с окисью лантана.

В сегнетоэлектриках электрооптический эффект усиливается с приближением к точке фазового перехода (точке Кюри). Таким образом, имеется возможность получения эффективной модуляции света небольшими напряжениями, если поддерживать температуру кристалла вблизи точки Кюри.

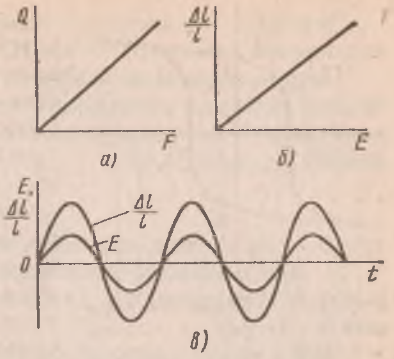


Рис. 8.11. Закономерности при пьезоэлектрическом эффекте в диэлектриках

Материалы нелинейной оптики. При воздействии мощных световых пучков, создаваемых с помощью лазеров, во многих сегнето- и антисегнетоэлектриках проявляются *нелинейные оптические эффекты*, в основе которых лежит нелинейная поляризация среды, т. е. зависимость показателя преломления от напряженности поля самой световой волны. Нелинейность оптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов позволяет осуществить генерацию гармоник лазерного излучения, смешение и преобразование частот оптических сигналов. Большой практический интерес представляет преобразование ИК-излучения лазеров (обычно с $\lambda = 1{,}06$ мкм) в видимый свет. Высокую эффективность такого преобразования обеспечивают кристаллы KH_2PO_4, $LiNbO_3$, $LiIO_3$ (йодат лития), $Ba_2NaNb_5O_{15}$ и др.

Применения сегнетоэлектриков, связанные с использованием их пьезо- и пироэлектрических свойств, рассмотрены в § 8.3 и 8.4.

§ 8.3. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

К пьезоэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом.

Прямым пьезоэлектрическим эффектом называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений.

Это явление было открыто братьями Кюри в 1880 г. Возникающий на каждой из поверхностей диэлектрика электрический заряд изменяется по линейному закону в зависимости от механических усилий (рис. 8.11,*а*):

$$\boxed{Q = dF; \quad Q/S = dF/S = q_s = P = d\sigma,} \tag{8.1}$$

где Q — заряд; d — пьезомодуль; F — сила; S — площадь; q_s — заряд, который приходится на единицу площади; P — поляризованность; σ — механическое напряжение в сечении диэлектрика.

Таким образом, *пьезомодуль* d численно равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления.

Значение пьезомодуля используемых в практике пьезоэлектриков составляет около 10^{-10} Кл/Н.

Пьезоэлектрический эффект обратим. При *обратном пьезоэлектрическом эффекте* происходит изменение размеров диэлектрика $\Delta l/l$ в зависимости от напряженности электрического поля E по линейному закону (рис. 8.11,*б*):

$$\Delta l/l = \bar{\delta} = dE, \tag{8.2}$$

где δ — относительная деформация.

В термодинамике доказывается, что пьезомодули d прямого и обратного пьезоэффектов для одного и того же материала равны между собой.

Деформация пьезоэлектрика зависит от направления электрического поля и меняет знак при изменении направления последнего. На рис. 8.11,*в* показано, что при приложении к пьезоэлектрику синусоидального электрического поля у него возникают синусоидальные деформации той же частоты. Различают также *продольный* и *поперечный пьезоэлектрические эффекты*. Под первым понимают такой эффект, когда возникновение зарядов на противоположных гранях пластинки определяют в том же направлении, в котором были приложены механические усилия, а при обратном пьезоэлектрическом эффекте деформацию измеряют в направлении приложенного электрического поля. При поперечном пьезоэлектрическом эффекте возникающие заряды или деформации измеряют в направлении, перпендикулярном направлению механических усилий или электрического поля соответственно.

Следует иметь в виду, что уравнения (8.1) и (8.2) носят лишь качественный характер. Реальное описание пьезоэлектрического эффекта оказывается намного сложнее. Это обусловлено тем, что механическое напряжение является тензорной величиной, которая содержит в общем случае шесть независимых компонентов. Принципиальное отличие тензора напряжений от векторных характеристик состоит в том, что на противоположных гранях любого элементарного объема компоненты тензора имеют противоположное направление, тогда как составляющие (проекции) любого вектора во всех точках элементарного объема направлены одинаково. Пьезомодуль, устанавливающий связь между вектором поляризации и механическим напряжением, по сравнению с последним является тензором более высокого (третьего) ранга. Он имеет 18 независимых компонентов.

Уравнение прямого и обратного пьезоэффектов в тензорной форме принимают следующий вид:

$$\boxed{P_i = d_{ij}\sigma_j, \quad \delta_j = d_{ij}E_i,}$$

где $i = 1, 2, 3$ — компоненты вектора поляризованности; $j = 1, 2...6$ — компоненты тензора механического напряжения или деформации.

Симметрия кристалла накладывает существенные ограничения на количество компонентов тензора пьезомодуля d_{ij}, которые отличны от нуля.

Пьезоэффект наблюдается лишь в веществах с гетерополярной химической связью, т. е. пьезоэлектриками могут быть либо ионные, либо

сильнополярные диэлектрики. Вторым необходимым условием существования пьезоэффекта является отсутствие центра симметрии в структуре диэлектрика. В противном случае деформация вызывает симметричное смещение положительных и отрицательных зарядов, и электрический момент не возникает. Пьезоэлектриками могут быть лишь вещества с высоким удельным сопротивлением. В достаточно проводящих средах пьезоэлектрическая поляризация быстро компенсируется свободными носителями заряда. Поскольку любой диэлектрик обладает некоторым током утечки, все применения пьезоэффекта связаны с переменными (быстропротекающими) процессами.

Известно более тысячи веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, в том числе — все сегнетоэлектрики. Однако практическое применение в пьезотехнике находит ограниченный круг материалов. Среди них одно из важных мест занимает **монокристаллический кварц**. Это одна из модификаций двуокиси кремния. Пьезосвойства существуют лишь у β-кварца, устойчивого до температуры 573°С. Выше этой температуры изменяется тип структуры, и пьезосвойства исчезают.

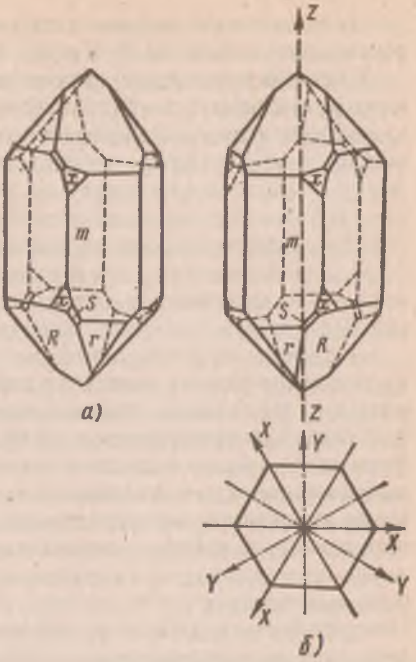


Рис. 8.12. Идеальная форма кристалла кварца и его главные оси:
а — левый кварц; *б* — правый кварц

Крупные природные прозрачные кристаллы кварца получили название горного хрусталя. Обычно природные кристаллы имеют форму шестигранной призмы (рис. 8.12,*а*), что отражает симметрию внутреннего строения. В структуре кварца атомы кремния располагаются по винтовой линии, параллельной оси симметрии третьего порядка (ось *Z*). Винтовое строение приводит к существованию левых и правых форм, которые отличаются и по внешней огранке кристаллов (рис. 8.12,*а*). В кристаллах кварца принято различать три главные оси, образующие прямоугольную систему координат (рис. 8.12,*б*): *X* — электрическую ось, проходящую через вершины шестиугольника поперечного сечения (таких осей имеется три); *Y* — механическую ось, перпендикулярную сторонам шестиугольника поперечного сечения кристалла (таких осей тоже три); *Z* — оптическую ось, проходящую через вершины кристалла.

Пластинки, вырезанные перпендикулярно оптической оси *Z*, не обладают пьезоэффектом. Наибольший заряд создается в том случае,

когда пластинка вырезана перпендикулярно электрической оси X. Если заряды на больших гранях пластинки образуются при действии силы по оси X, то пьезоэффект называют продольным; при этом пьезомодуль кварца $d_{11} = 2{,}3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Если заряды на тех же гранях возникают в результате приложения усилий к боковым граням пластинки, то пьезоэффект называют поперечным. При изменении действующих сил (сжимающих или растягивающих) знаки электрических зарядов на гранях меняются.

Плоскопараллельная полированная кварцевая пластинка с электродами и держателем представляет собой пьезоэлектрический резонатор, т. е. является колебательным контуром с определенной резонансной частотой колебаний. Последняя зависит от толщины пластины и направления кристаллографического среза. Преимуществами кварцевых резонаторов являются малый $\mathrm{tg}\delta$ и высокая механическая добротность (т. е. очень слабые механические потери). В лучших кристаллах кварца механическая добротность может составлять 10^6—10^7. Это обеспечивает высокую частотную избирательность кварцевых резонаторов. Если в таком резонаторе возбудить колебания на резонансной частоте, то их затухание будет происходить в течение длительного времени. Кварцевый пьезоэлемент, поставленный во входную цепь электрического генератора, навязывает ему собственную резонансную частоту.

Благодаря высокой добротности кварцевые резонаторы используются в качестве фильтров с высокой избирательной способностью, а также для стабилизации и эталонирования частоты генераторов (наприпример, в радиолокационных станциях, в электронных часах и т. п.). Одно из главных требований к таким пьезоэлементам заключается в минимальном уходе резонансной частоты при изменении температуры. Этому требованию лучше всего удовлетворяют пластинки специальных косых срезов по отношению к главным осям.

Ввиду ограниченных запасов природного кварца основные потребности пьезотехники удовлетворяются искусственно выращиваемыми кристаллами. Их получают гидротермиальным методом. Кристаллизация происходит из водно-щелочных растворов в стальных автоклавах большой емкости при температуре 350—400°С и давлениях порядка 10^8 Па. Из-за малой растворимости кремнезема в водных растворах длительность одного цикла выращивания составляет несколько месяцев.

Помимо кварца в различных пьезопреобразователях применяют кристаллы сульфата лития $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, сегнетовой соли, дигидрофосфата аммония, а также ниобат и танталат лития. Последние составляют значительную конкуренцию кварцу, превосходя его по добротности в диапазоне высоких и сверхвысоких частот. Для придания пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрические кристаллы $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ переводят в монодоменное состояние путем отжига в сильном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри.

Наиболее широкое применение в качестве пьезоэлектрического материала находит сегнетоэлектрическая керамика. В обычном состоянии сегнетокерамика не проявляет пьезоактивности, поскольку явля-

ется изотропной средой вследствие хаотического расположения отдельных кристаллических зерен и деления их на домены с различным направлением спонтанной поляризованности. Однако, если подвергнуть сегнетокерамику воздействию сильного электрического поля, то поляризованность доменов получит преимущественную ориентацию в одном направлении. После снятия поля сохраняется устойчивая остаточная поляризованность, материал становится текстурованным. По своим свойствам поляризованный сегнетокерамический образец близок к однодоменному кристаллу, т. е. обладает высокой пьезоактивностью.

Поляризованную сегнетокерамику, предназначенную для использования в пьезоэлектрических преобразователях, называют пьезокерамикой.

Пьезокерамика имеет перед монокристаллами то преимущество, что из нее можно изготовить активный элемент практически любого размера и любой формы (например, полый цилиндр, являющийся частью гидролокатора). Применение чистого титаната бария ограничивается нежелательным фазовым переходом при температуре, близкой к комнатной (см. рис. 8.4). В точке фазового перехода происходит частичная деполяризация керамики, что существенно снижает пьезочувствительность элементов.

Основным материалом для изготовления пьезокерамических элементов являются твердые растворы $PbZrO_3$—$PbTiO_3$ (цирконат-титанат свинца или сокращенно ЦТС). Эта керамика широко используется для создания мощных ультразвуковых излучателей в широком диапазоне частот для целей гидроакустики, дефектоскопии, механической обработки материалов. Такие ультразвуковые генераторы применяются также в химической промышленности для ускорения различных процессов (эмульсификаторы, полимеризаторы, стерилизаторы и т. п.) и в полупроводниковой технологии для эффективной отмывки и обезжиривания полупроводниковых пластин с помощью ультразвуковой ванны. Из пьезокерамики делают малогабаритные микрофоны, телефоны, громкоговорители (высокочастотные), слуховые аппараты, детонаторы (для оружия), различные устройства поджига в газовых системах. Пьезокерамические элементы можно использовать в качестве датчиков давлений, деформаций, ускорений и вибраций. Двойное преобразование энергии (электрической в механическую и наоборот) положено в основу работы пьезорезонансных фильтров, линий задержки и пьезотрансформаторов.

Пьезотрансформаторы предназначены для получения высокого напряжения. Их обычно выполняют в виде пластины или бруска, одна половина которого (возбудитель колебаний) поляризуется по толщине, а другая половина (генератор) — по длине бруска (рис. 8.13). Переменное электрическое поле, подводимое к зажимам возбудителя, вызывает резонансные механические колебания по длине бруска. В свою очередь, механические колебания, возникающие в генераторной части, приводят к появлению выходного электрического напряжения. Трансформаторы могут быть сконструированы для работы в диапазоне частот 10—500 кГц. На более высоких частотах их размеры оказывают-

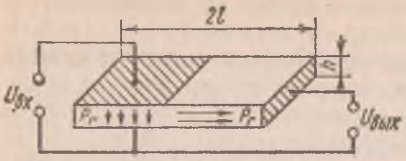


Рис. 8.13. Схема высоковольтного пьезоэлектрического трансформатора (стрелки указывают направление остаточной поляризованности)

ся слишком миниатюрными, а на более низких — большими. Коэффициент трансформации напряжения, пропорциональный отношению $2l/h$, может достигать значений 50 и более.

Пьезокерамические трансформаторы предназначены для использования в схемах питания электронно-лучевых трубок, газоразрядных приборов, счетчиков Гейгера и для генерирования высоковольтных импульсов. Преимуществами таких источников питания являются отсутствие магнитного поля, простота и надежность конструкции, малые масса и габаритные размеры.

Кроме керамики ЦТС для изготовления различных пьезоэлектрических преобразователей применяют керамические материалы на основе твердых растворов $BaNb_2O_6$—$PbNb_2O_6$ и $NaNbO_3$—$KNbO_3$. Последние разработаны специально для высокочастотных преобразователей (10—40 МГц).

§ 8.4. ПИРОЭЛЕКТРИКИ

К пироэлектрикам относят диэлектрики, которые обладают сильно выраженным *пироэлектрическим эффектом*.

Пироэлектрическим эффектом называют изменение спонтанной поляризованности диэлектриков при изменении температуры.

Уравнение пироэлектрического эффекта записывают в виде:

$$\boxed{-dP_{сп} = pdT} \qquad (8.3)$$

где $P_{сп}$ — спонтанная поляризованность диэлектрика; p — *пироэлектрический коэффициент*.

При неизменной температуре спонтанный электрический момент диэлектрика скомпенсирован свободными зарядами противоположного знака за счет процессов электропроводности или адсорбции заряженных частиц из окружающей атмосферы. Изменение спонтанной поляризованности сопровождается освобождением некоторого заряда на поверхности диэлектрика, благодаря чему в замкнутой цепи возникает электрический ток:

$$i = -SdP_{сп}/dt = SpdT/dt, \qquad (8.4)$$

где S — поверхность пироэлектрика; dT/dt — скорость изменения температуры.

Температурное изменение спонтанной поляризованности обусловлено двумя основными причинами. С одной стороны, повышение температуры нарушает упорядоченность в расположении элементарных дипольных моментов (первичный или истинный пироэффект), а с другой стороны, нагревание вызывает изменение линейных размеров диэлектрика и пьезоэлектрическую поляризацию, обусловленную дефор-

мацией (вторичный пироэффект). Пироэлектрический коэффициент p учитывает оба эти фактора.

Качество пироэлектрического материала принято характеризовать приведенным физическим параметром

$$R_в = p/(\varepsilon c),$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; c — удельная объемная теплоемкость.

Чем больше значение $R_в$, тем большую разность потенциалов можно получить на образце при одной и той же поглощаемой мощности.

Пироэлектрическими свойствами обладают некоторые линейные диэлектрики (например, турмалин, сульфат лития) и все сегнетоэлектрические материалы. Особенность линейных пироэлектриков состоит в том, что в них, в отличие от сегнетоэлектриков, направление спонтанной поляризованности не может изменяться с помощью внешнего электрического поля.

Сегнетоэлектрики проявляют пироэлектрические свойства только в монодоменизированном состоянии, для которого характерна одинаковая ориентация спонтанной поляризованности всех доменов. В полидоменном образце суммарная поляризованность равна нулю, и поэтому пироэффект отсутствует. Монодоменизация сегнетоэлектрика осуществляется путем выдержки его в постоянном электрическом поле при температуре несколько ниже точки Кюри. Создание и закрепление монодоменизированного состояния в сегнетоэлектрических кристаллах является одной из важнейших проблем при использовании их в качестве пироэлектриков.

Из термодинамической теории сегнетоэлектричества вытекает следующая зависимость спонтанной поляризованности от температуры:

$$\boxed{P_{сп} = A\sqrt{T_K - T},} \quad (8.5)$$

где A — некоторая константа для данного материала.

Отсюда следует, что пироэлектрический коэффициент возрастает по мере приближения к температуре фазового перехода (T_K):

$$p = \frac{dP_{сп}}{dT} = \frac{A}{2\sqrt{T_K - T}}.$$

Отмеченные закономерности в изменении пироэлектрических свойств иллюстрирует рис. 8.14. При комнатной температуре пироэлектрический коэффициент в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) составляет 360 мкКл/(м^2·К). Наглядное представление об этом параметре можно получить из следующего примера. Пластинка ТГС, вырезанная перпендикулярно направлению спонтанной поляризованности и имеющая толщину 1 мм, при равномерном нагреве на 1°С приобретает электрический заряд 360 мкКл·м$^{-2}$, что соответствует разности потенциалов между ее поверхностями порядка 1600 В($U = P\Delta Th/(\varepsilon_0\varepsilon)$; $\varepsilon = 25$).

Значительный пироэффект в сегнетоэлектриках используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназ-

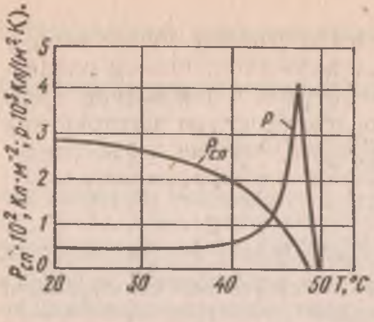


Рис. 8.14. Зависимость спонтанной поляризованности $P_{сп}$ и пироэлектрического коэффициента p от температуры для кристаллов триглицинсульфата

наченных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Принцип действия пироэлектрических фотоприемников очень прост: лучистая энергия, попадая на зачерненную (поглощающую) поверхность сегнетоэлектрического кристалла, нагревает его. В результате нагревания изменяется спонтанная поляризованность кристалла и возникает импульс тока [см. формулу (8.4)], который регистрируется электронной схемой. Специфическим свойством таких тепловых фотоприемников является отсутствие избирательности по спектру излучения. Существенное преимущество их состоит в том, что они не требуют охлаждения при детектировании излучения даже в далекой ИК-области спектра. Наряду с этим они обладают достаточно высоким быстродействием (способны работать в частотном интервале до 10 МГц), однако по чувствительности уступают полупроводниковым фотоприемникам.

Максимальными значениями пироэлектрических коэффициентов обладают сегнетоэлектрики с точкой Кюри, близкой к комнатной температуре. К их числу относятся кристаллы ниобата бария-стронция ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$), у которых $p = (4 \div 28)10^{-4}$ Кл/(м²·К). Однако из-за высокой диэлектрической проницаемости чувствительность по напряжению $R_в$ оказывается незначительной.

Наиболее высоким значением $R_в$ ($8{,}5\cdot10^{-12}$ м/В) обладают кристаллы триглицинсульфата. Благодаря хорошему сочетанию свойств, а также сравнительной простоте технологии получения крупных кристаллов этот материал широко используется в низкочастотных детекторах излучения. Некоторое неудобство представляет гигроскопичность ТГС, обусловливающая необходимость его специальной герметизации в практических устройствах.

Повышенной чувствительностью на высоких частотах характеризуются кристаллы $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, отличающиеся стабильностью пироэлектрических свойств. Благодаря высокой температуре Кюри они не требуют специальных приемов закрепления монодоменизированного состояния и могут устойчиво работать до температур порядка 500°С.

Пироэлектрический эффект проявляется и в поляризованной сегнетокерамике, хотя пироэлектрические свойства поликристаллических образцов заметно хуже, чем у монокристаллов. Для изготовления фотоприемников можно использовать все виды пьезокерамики, однако наиболее подходящим материалом для этих целей является керамика ЦТСЛ. Введение добавки окиси лантана позволяет приблизить температуру Кюри к комнатной и получить более высокие значения пироэлектрических коэффициентов.

Отметим, что пиро- и пьезоэлектрические свойства обнаружены у некоторых полимеров, в частности, у поляризованных пленок поливинилденфторида и поливинилденхлорида. Интерес к ним вызван простотой технологии, невысокой стоимостью, возможностью изготовления образцов практически любой геометрии. К тому же они характеризуются малой инерционностью пироэффекта на высоких частотах.

§ 8.5. ЭЛЕКТРЕТЫ

Электретом называют тело из диэлектрика, длительно сохраняющее поляризацию и создающее в окружающем его пространстве электрическое поле, т. е. электрет является формальным аналогом постоянного магнита.

Термин электрет был предложен английским физиком Хевисайдом в 1896 г., а образцы электретов были впервые изготовлены японским исследователем Егучи в 1922 г. из охлажденного в сильном электрическом поле расплава полярных диэлектриков: пальмового воска и канифоли. Для уточнения технологии получения такие электреты называют *термоэлектретами*. Термоэлектреты способны создавать электрическое поле в окружающем пространстве в течение многих месяцев и даже лет. Большой интерес представляют *фотоэлектреты*, изготовляемые из материалов, обладающих фотоэлектропроводностью (сера, сульфид кадмия и др.), при одновременном воздействии света и электрического поля. Фотоэлектреты могут длительно сохранять заряды в темноте и быстро разряжаются при освещении.

Существуют и другие способы получения электретного состояния в диэлектриках. Например, электроэлектреты образуются при воздействии на диэлектрик только электрического поля без нагрева или облучения. Поле выбирают настолько большим, что над поверхностью диэлектрика возникает газовый разряд (электрическая прочность газа ниже, чем у твердого диэлектрика); ионы, ускоренные полем, бомбардируют поверхность диэлектрика, создавая структурные дефекты и образуя поверхностный заряд. Электризация диэлектрика облегчается при пониженном давлении газа в коронном разряде. Такие электреты называют *короноэлектретами*.

Образование электретного состояния в диэлектрике поясняет рис. 8.15. Из рис. 8.15,*а* видно, что на каждой из поверхностей электрета, находящегося под поляризующими электродами, образуются электрические заряды обоих знаков.

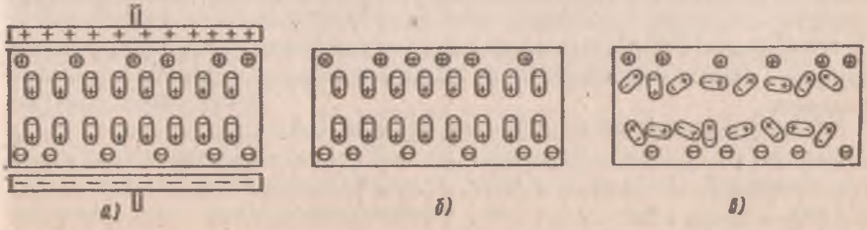


Рис. 8.15. Состояние зарядов электрета с течением времени

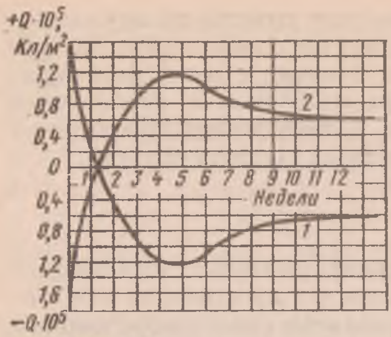


Рис. 8.16. Кривые зависимости заряда электрета от времени:

1 — сторона электрета, обращенная к минусу поляризующего напряжения; *2* — то же — к плюсу

Заряды, перешедшие из поляризующего электрода или из воздушного зазора на поверхностные ловушки твердого диэлектрика и имеющие тот же знак заряда, что и на электроде, называют *гомозарядами.*

Заряды с противоположным знаком полярности электродов, возникающие в электрете за счет различных релаксационных механизмов поляризации, называют *гетерозарядами.*

Разность гетеро- и гомозарядов определяет результирующий заряд поверхности электрета. Преобладанием того или иного заряда объясняется инверсия его знака на поверхности электрета с течением времени. Из рис. 8.15,*б* видно, что сразу после окончания поляризации преобладает гетерозаряд, а спустя некоторое время, когда тепловое движение дезориентирует диполи (рис. 8.15,*в*), преобладающим оказывается гомозаряд. Это явление характеризуется кривыми (рис. 8.16).

Опыты показывают, что гомозаряды сохраняются в течение более длительного времени по сравнению с гетерозарядами. Поверхностная плотность зарядов, наблюдающаяся у различных электретов, может составлять 10^{-6} — 10^{-4} Кл/м². При напряженности поляризующего поля $E_п < 0{,}5$ МВ/м, как правило, обнаруживается только гетерозаряд, при $E_п > 1$ МВ/м — гомозаряд.

У органических полярных электретов преобладают гетерозаряды, у неорганических (керамических) материалов и органических неполярных диэлектриков — гомозаряды. У такого известного неполярного диэлектрика, как пленочный фторопласт, существует очень прочно удерживаемый и значительный по величине гомозаряд. Гомозаряд локализован только в поверхностных слоях электрета, тогда как гетерозаряд распределен по всему объему электрета, что и подтверждает физическую природу этих зарядов.

Время жизни электретов в нормальных условиях может достигать десятков лет. Оно быстро уменьшается с повышением температуры и влажности окружающей среды. При нагревании происходит освобождение носителей заряда, захваченных ловушками, а также нейтрализация объемных зарядов за счет электропроводности диэлектрика. В материалах с очень высоким удельным сопротивлением релаксация заряда, локализованного на глубоких ловушках, происходит очень медленно.

В настоящее время наибольшее практическое применение находят электреты на основе полимерных пленок (политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиметилметакрилат и др.). В условиях повышенной влажности наиболее стабильны электреты из политетрафторэтилена.

Обычно электрет имеет вид тонкой пластинки или пленки с разноименными зарядами одинаковой поверхностной плотности на противоположных сторонах.

Если электрет поместить между металлическими обкладками (рис. 8.17), то индуцированный заряд на них

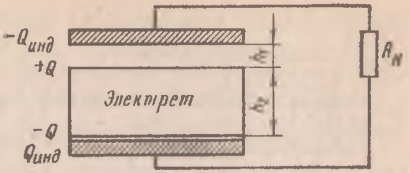


Рис. 8.17. Электрет в электрической цепи

$$Q_{\text{инд}} = \frac{Q}{\varepsilon h_1/h_2 + 1},$$

где Q — заряд на поверхности электрета; h_1 — зазор между одной из поверхностей электрета и электродом (принимаем, что зазор между другой поверхностью и электродом бесконечно мал); h_2 — толщина электрета; ε — диэлектрическая проницаемость материала электрета.

При изменении зазора h_1 индуцированный заряд также изменяется. При периодическом изменении зазора в цепи между электродами проходит переменный ток, частота которого равна частоте изменения зазора. Так как внутреннее сопротивление системы электрет — электроды при этом велико (10^7—10^8 Ом), ток не зависит от внешней нагрузки, и получается своеобразный генератор переменного тока.

В преобразователях обычно применяют полимерные пленки толщиной 3—20 мкм, металлизированные с одной стороны.

Электреты могут быть использованы для изготовления микрофонов и телефонов, измерения механических вибраций, в качестве пылеуловителей, дозиметров радиации, измерителей атмосферного давления и влажности, электрометров, в клавишных вычислительных машинах, в электрофотографии и во многих других случаях.

§ 8.6. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкими кристаллами называют такие вещества, которые находятся в промежуточном (*мезоморфном*) состоянии между изотропной жидкостью и твердым кристаллическим телом. С одной стороны, они обладают текучестью, способностью находиться в каплевидном состоянии, а с другой — для них характерна анизотропия свойств и, прежде всего, оптическая анизотропия.

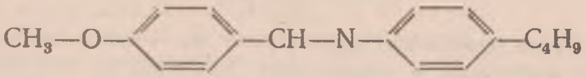
Малость межмолекулярных сил, обеспечивающих упорядоченную структуру жидкого кристалла, является принципиальной основой сильной зависимости свойств от внешних факторов (температуры, давления, электрического поля и др.). Эта зависимость, в свою очередь, открывает богатые возможности при разработке индикаторных устройств различного назначения.

Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г. австрийским ботаником Ф. Рейнитцером. Однако широкое практическое применение эти вещества нашли сравнительно недавно. Специфика жидких кристаллов заключается в ограниченном температурном интервале существования мезофазы (т. е. жидкокристаллического состояния). Последователь-

ность фазовых превращений при нагревании вещества можно представить следующей схемой:

$$\text{твердое тело} \xrightarrow{T_к} \text{жидкий кристалл} \xrightarrow{T_{пл}} \text{изотропная жидкость}$$

Жидкокристаллическое состояние образуют в основном органические соединения с удлиненной палочкообразной формой молекул. Значительную часть жидких кристаллов составляют соединения ароматического ряда, т. е. соединения, молекулы которых содержат бензольные кольца. Примером такого вещества служит *p*-метоксибензилиден-*p'*-*n*-бутиланилин (МББА):



В настоящее время известно более 3000 органических соединений, способных существовать в мезоморфном состоянии. Среди них есть и такие вещества, у которых температурный интервал существования мезофазы включает комнатную температуру (в их числе МББА).

По признаку общей симметрии все жидкие кристаллы подразделяются на три вида: смектические, нематические и холестерические.

Смектическая фаза характеризуется слоистым строением (рис. 8.18, *а*). Центры тяжести удлиненных молекул находятся в плоскостях, равноудаленных друг от друга. В каждом слое молекулы ориентированы параллельно за счет упругого дисперсионного взаимодействия. Текучесть обеспечивается лишь взаимным скольжением слоев, поэтому вязкость среды достаточно велика. Из-за высокой вязкости смектические жидкие кристаллы не получили широкого применения в технике.

В **нематической фазе** длинные оси молекул ориентированы вдоль одного общего направления, называемого нематическим директором. Однако центры тяжести молекул расположены беспорядочно, так что возникает симметрия более низкого порядка, чем у смектических кристаллов (рис. 8.18,*б*). При таком строении вещества возможно взаимное скольжение молекул вдоль нематического директора.

Холестерическая фаза на молекулярном уровне похожа на нематическую. Однако вся ее структура дополнительно закручена вокруг оси витта, перпендикулярной молекулярным осям. В результате получается слоистая винтовая структура с шагом спирали L порядка 300 нм (рис. 8.18, *в*). Такая фаза ведет себя по отношению к падающему излучению подобно интерференционному фильтру, т. е. световые

Рис. 8.18. Схематическое изображение строения жидких кристаллов:

а — смектические; *б* — нематические; *в* — холестерические

лучи испытывают селективные отражения. Явление во многом аналогично дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках твердых тел. Однако масштабы здесь совсем иные: поскольку периоды холестерической спирали составляют сотни нанометров, длины волн λ_0, удовлетворяющие условию Вульфа — Брэгга, соответствуют видимой области спектра:

$$2L \sin \theta = m\lambda_0,$$

где θ — угол падения лучей; m — порядок дифракционного максимума.

Если плоский слой холестерического жидкого кристалла освещать белым светом, то в отраженном свете он будет казаться окрашенным, причем окраска может изменяться в зависимости от угла наблюдения.

Шаг винтовой спирали сильно зависит от внешних воздействий. При изменении температуры изменяется расстояние между молекулярными слоями, соответственно изменяется длина волны λ_0 максимального рассеяния при заданном угле наблюдения. В результате получается цветовой термометр, который нашел различные применения. Изменение цвета текстуры при изменении температуры называют *термохромным эффектом.*

Если холестерическая структура освещается монохроматическим светом, то при постоянном угле наблюдения изменяется интенсивность рассеянного света. На этом принципе возможно создание очень чувствительных датчиков температуры. Подбирая различные по составу вещества, можно осуществить измерения температуры в пределах от —40 до 250°С. Температурный диапазон изменения цветности ограничен интервалом существования мезофазы, который можно регулировать, используя многокомпонентные смеси холестерических жидких кристаллов, в пределах от нескольких десятков градусов до 0,01°С. Таким образом, с помощью жидкокристаллических индикаторов можно зарегистрировать изменения температуры в тысячные доли градуса. Цветовые термоиндикаторы с успехом применяются для целей технической и медицинской диагностики. Они позволяют очень просто получить картину теплового поля в виде цветовой диаграммы. Этот же принцип используется для визуализации инфракрасного излучения и полей СВЧ.

Для управления световым лучом и для визуального отображения информации наибольший практический интерес представляют электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах. Как и в сегнетоэлектриках, весь объем нематического жидкого кристалла разбивается на небольшие области — домены, различающиеся направлением преимущественной ориентации, вследствие чего возникает оптическая неоднородность среды и наблюдается сильное рассеяние света. Такой жидкий кристалл в отраженном и проходящем свете представляется мутным. Для практического использования требуются тонкие однородно ориентированные слои. При этом различают гомогенную (горизонтальную) и гомеотропную (вертикальную) ориентации молекул относительно подложек, которые изготавливают из стекла. Требуемая

ориентация достигается специальной обработкой поверхности стеклянных подложек (травление, натирание, скрайбирование, осаждение органических и неорганических покрытий и др.) или введением поверхностно-активных веществ в мезофазу.

По электрическим свойствам нематические жидкие кристаллы относятся к группе полярных диэлектриков с невысоким удельным сопротивлением ($\rho = 10^6$—10^{10} Ом·м), значение которого можно легко регулировать растворением диссоциирующих ионных соединений. Важными характеристиками нематических жидких кристаллов являются *оптическая* и *диэлектрическая анизотропия*. Мерой оптической анизотропии служит разность $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, где $n_{\parallel}$ и $n_{\perp}$ — показатели преломления для световой волны, электрический вектор которой либо параллелен, либо перпендикулярен направлению преимущественной ориентации молекул (соответственно, необыкновенный и обыкновенный луч).

В типичных случаях $\Delta n \approx 0{,}3$, т. е. однородно ориентированные нематические структуры ведут себя подобно оптически положительным одноосным кристаллам.

Мерой диэлектрической анизотропии служит величина

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp},$$

где $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$ — диэлектрические проницаемости, измеренные вдоль и поперек направления преимущественной ориентации молекул.

В соответствии со знаком $\Delta\varepsilon$ различают положительную и отрицательную диэлектрическую анизотропию. Положительная анизотропия проявляется в веществах, молекулы которых имеют дипольные моменты, направленные вдоль молекулярных осей. Если же дипольные моменты молекул перпендикулярны их молекулярным осям, то жидкий кристалл обладает отрицательной диэлектрической анизотропией. В сильных электрических полях молекулы нематиков с положительной диэлектрической анизотропией принимают гомеотропную ориентацию, т. е. в направлении поля. В этих же условиях для нематиков с отрицательной анизотропией характерна гомогенная ориентация, т. е. молекулы своими длинными осями располагаются перпендикулярно направлению поля.

Рассмотренные свойства нематических жидких кристаллов используются в электрооптических ячейках для управления световым потоком. Конструкция такой ячейки схематично показана на рис. 8.19. Между двумя стеклянными пластинами, разделенными диэлектрическими прокладками, находится слой жидкого кристалла толщиной 5—30 мкм. На внутренние поверхности подложек наносятся управляющие электроды. Ячейка может работать как на просвет (рис. 8.19, *а*), так и в отражающем режиме. В последнем случае один из электродов выполняют непрозрачным.

При создании устройств отображения информации на жидких кристаллах наиболее широкое применение находят эффект динамического рассеяния света и полевой «твист» - эффект (раскрутка нематической фазы).

Динамическое рассеяние света наблюдается в жидких кристаллах с отрицательной диэлектрической анизотропией и невысоким удельным сопротивлением (порядка 10^6 Ом·м). Исходному состоянию соответствует гомеотропная ориентация молекул мезофазы. Благодаря внутренней упорядоченности ячейка прозрачна для падающего света. Под действием внешнего напряжения происходит поворот диполей (их электрический момент перпендикулярен длинным осям молекул) и ориентация изменяется на гомогенную. Одновременно сильное электрическое поле инициирует поток ионов, который нарушает упорядоченное статическое расположение молекул. При выравнивании молекулярных осей по направлению движения ионов возникают турбулентности в мезофазе, которые приводят к локальным изменениям показателя преломления, т. е. возникают рассеивающие свет центры. Внешне это проявляется как помутнение ячейки. Интенсивность светорассеяния, а соответственно и контрастность оптического отклика, усиливаются с увеличением управляющего напряжения (рис. 8.20,*а*). Геометрия высвечиваемого знака задается формой электрода. При отключении поля ячейка возвращается в исходное прозрачное состояние.

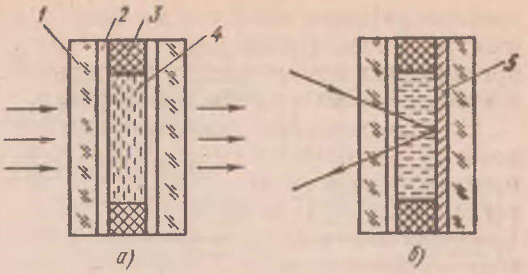


Рис. 8.19. Электрооптическая ячейка на жидких кристаллах:

а — работа на просвет (гомогенная ориентация молекул); *б* — работа на отражение (гомеотропная ориентация молекул); *1* — стеклянные подложки; *2* — прозрачные электроды (SnO_2); *3* — диэлектрические прокладки; *4* — жидкий кристалл; *5* — непрозрачный (отражающий) электрод

Эффект динамического рассеяния света проявляется как на постоянном, так и на переменном напряжении низкой частоты (до 10^2—10^4 Гц в зависимости от материала). Электрохимические реакции между жидкокристаллическим веществом и материалом электродов являются причиной постепенной деградации ячеек (потери контраста).

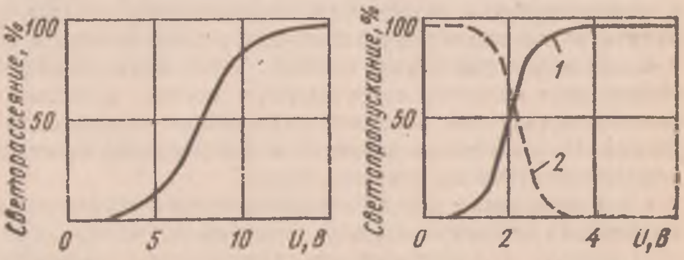


Рис. 8.20. Вольт-контрастные характеристики эффекта динамического рассеяния (*а*) и полевого эффекта (*б*):

1 — поляроиды параллельны; *2* — поляроиды скрещены (толщина ячейки 10 мкм)

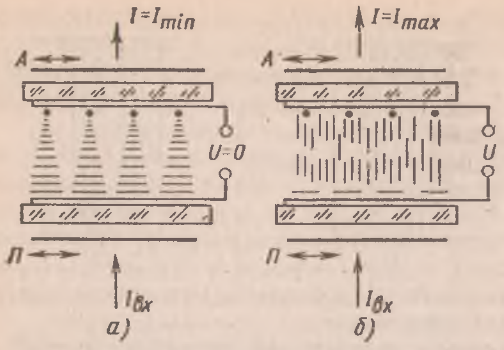


Рис. 8.21. Схема «твист»-эффекта в нематических жидких кристаллах:

а — исходное состояние ячейки ($U=0$); *б* — возбужденное состояние ($U>U_{пор}$) (двунаправленные стрелки указывают направление поляризации света в поляроидных пластинах)

Однако при использовании переменного напряжения процессы электролиза удается в значительной мере ослабить и довести срок службы индикаторов до десятков тысяч часов.

Для наблюдения полевых (ориентационных) электрооптических эффектов необходимо использовать нематические жидкие кристаллы с повышенным удельным сопротивлением (не менее 10^9 Ом·м). Только в этом случае можно подавить вихревые потоки жидкости, индуцируемые ионной электропроводностью. *Полевой «твист»-эффект* проявляется в жидких кристаллах с положительной диэлектрической анизотропией. Соответствующей обработкой подложек добиваются гомогенной ориентации молекул с закручиванием текстуры по азимуту на 90°. В результате слой жидкого кристалла становится оптически активным, т. е. способным поворачивать плоскость поляризации входящего света на четверть оборота. На рис. 8.21,*а* гомогенная винтовая структура изображена в виде клиньев, каждый из которых представляет собой совокупность проекций удлиненных молекул на плоскость чертежа.

При наложении внешнего поля с напряжением, большим некоторого порогового значения, за счет положительной диэлектрической анизотропии происходит раскручивание спиральной структуры и ориентация молекулярных осей по направлению поля (рис. 8.21,*б*). При гомеотропной ориентации молекул оптическая активность текстуры исчезает, поскольку свет распространяется вдоль оптической оси. Помещая на входе и выходе ячейки поляроидные пластины (поляризатор *П* и анализатор *А*), преобразуют модуляцию поляризациии света в амплитудную. Изменением напряжения на электродах можно регулировать светопропускание оптической ячейки, т. е. интенсивность *I* выходящего света (рис. 8.20,*б*). При параллельном расположении поляроидов области, возбужденные полем, обладают максимальным светопропусканием. В случае скрещенных поляроидов контраст изменяется на противоположный, т. е. наблюдатель видит темные (возбужденные области) на светлом поле.

Для получения цветных изображений в жидкие кристаллы вводят молекулы красителя, которые также имеют удлиненную палочкообразную форму, и ориентируются параллельно молекулам мезофазы за счет упругого дисперсионного взаимодействия. Спектр поглощения таких молекул является функцией их ориентации относительно направления поляризации падающего света. Поглощение максимально,

если длинные оси молекул параллельны колебаниям электрического вектора световой волны. Внешнее поле изменяет статическую ориентацию молекул, соответственно изменяется спектр поглощения линейно поляризованного света и обусловленный им цветовой контраст электрооптической ячейки.

Жидкие кристаллы, используемые в индикаторных устройствах, обычно представляют собой смесь двух или нескольких соединений. В смешанных системах удается получить более широкий температурный интервал существования мезофазы. На рис. 8.22 показано влияние состава бинарной смеси из соединений МББА и ЭББА на смещение температур фазовых переходов. Как видно из рисунка, эвтектическая смесь, состоящая из 60% МББА и 40% ЭББА, характеризуется наиболее широким температурным диапазоном существования нематической фазы.

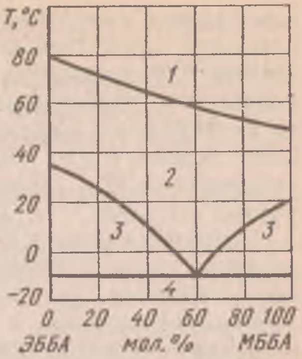


Рис. 8.22. Фазовая диаграмма бинарной смеси нематических соединений МББА ($C_{18}H_{21}NO$) и ЭББА ($C_{19}H_{23}NO$):

1 — изотропная жидкость; *2* — нематическая фаза; *3* — двухфазная область ЖК + твердая фаза; *4* — твердая кристаллическая фаза

Область применения нематических жидких кристаллов пока в основном ограничивается индикаторными устройствами. К таким устройствам относятся дисплеи, крупноформатные табло, цифровые индикаторы для микрокомпьютеров, циферблаты электронных часов и цифровых измерительных приборов. Основными преимуществами таких индикаторов являются: а) хороший контраст при ярком освещении; б) низкая потребляемая мощность; в) совместимость с интегральными схемами по рабочим параметрам и конструктивному исполнению; г) сравнительная простота изготовления и низкая стоимость.

Отметим, что в жидких кристаллах для индикации используется окружающий свет, благодаря чему их потребляемая мощность значительно меньше, чем в других индикаторных устройствах и составляет 10^{-4}—10^{-6} Вт/см^2. Это на несколько порядков ниже, чем в светодиодах, порошковых и пленочных электролюминофорах, а также в газоразрядных индикаторах. Принципиальными недостатками устройств на жидких кристаллах являются невысокое быстродействие, а также подверженность процессам электро- и фотохимического старения.

§ 8.7. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ

*Лазер** представляет собой источник оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии.

В основе принципа действия лазеров лежит открытое А. Эйнштей-

---

* *Light amplification by stimulated emission of radiation — laser.*

ном явление *вынужденного* (*стимулированного*) *излучения*. Оно заключается в практически одновременном испускании согласованных по частоте и направлению электромагнитных волн (фотонов) огромным количеством атомов (или молекул) под действием внешнего электромагнитного поля. Первые приборы на основе вынужденного излучения были созданы в 50-х годах независимо и почти одновременно в СССР академиками Н. Г. Басовым и А. М. Прохоровым и в США группой ученых во главе с Ч. Таунсом.

Основными элементами лазеров на твердых диэлектриках являются активная среда (рабочее тело), оптический резонатор и система оптической накачки. Активной средой служит кристаллическая или стеклообразная матрица, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы люминесценции). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона; при этом матрица играет пассивную роль. Тип активного иона в основном определяет спектр излучения лазера.

Рабочее тело лазера изготавливают, как правило, в виде цилиндрического стержня, торцевые поверхности которого обрабатываются с высокой степенью точности. Параллельность торцов выдерживается в пределах нескольких угловых секунд. Для возбуждения активных ионов используется оптическая накачка с помощью мощных газоразрядных ламп.

Из радиотехники известно, что необходимым условием работы любого генератора является наличие положительной обратной связи, т. е. часть энергии колебаний должна поступать с выхода генератора на его вход. В оптических квантовых генераторах (лазерах) положительная обратная связь осуществляется резонатором, который обычно выполняют в виде двух плоскопараллельных зеркал. Одно из них полупрозрачно для вывода излучения из активного элемента. Отражающие поверхности резонатора иногда совмещают с торцами рабочего стержня.

Несмотря на то, что матрица не участвует в процессах генерации колебаний, многие физические свойства активной среды определяются именно матрицей. Поэтому вещество кристаллической или стеклообразной основы должно удовлетворять ряду требований:

1) неактивированная матрица должна быть оптически прозрачной как для излучения накачки, так и излучения активных ионов, вводимых в матрицу;

2) вещество основы должно обладать высокой теплопроводностью, чтобы эффективно рассеивать энергию, выделяющуюся при безызлучательных переходах;

3) матрица должна быть оптически однородной. Механические напряжения, различные микровключения, пузырьки, границы зерен увеличивают пороговую мощность генерации, вызывают паразитное поглощение и рассеяние энергии. Вследствие этого увеличивается расходимость лазерного луча, ослабляется его интенсивность;

4) материал основы должен обладать высокой нагревостойкостью и механической прочностью, чтобы выдерживать тепловые перегрузки при высокой плотности излучения накачки и генерации;

5) матрица должна быть устойчива к воздействию ультрафиолетового излучения ламп накачки;

6) материал должен быть технологичен, т. е. доступен для массового производства цилиндрических стержней необходимых размеров. Увеличение размеров рабочего тела позволяет повысить мощность излучения лазера;

7) структура кристаллической решетки матрицы должна допускать введение активатора в заданной концентрации.

Перечисленным требованиям в той или иной мере удовлетворяют высокотемпературные кислородные соединения [окислы, гранаты (см. § 9.7), вольфраматы, молибдаты, ниобаты, алюминаты, цирконаты и др.], фториды различных металлов, а также оксидные и фторбериллатные стекла. Основу последних составляет BeF_2. Наиболее распространенные кристаллические матрицы указаны в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Свойства некоторых материалов, используемых в твердотельных лазерах

Активный материал	Матрица	Активатор	Концентрация активатора, мол. %	Длина волны генерации λ, мкм	Показатель преломления	К.п.д., %
Рубин	α-Al_2O_3	Cr^{3+}	0,03—0,05	0,694	1,76	1
Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом	$Y_3Al_5O_{12}$	Nd^{3+}	1—3	1,06	1,83	5—7
Алюминат иттрия с неодимом	$YAlO_3$	Nd^{3+}	3	1,06	1,95	1
Натрийлантанмолибдат с неодимом	$NaLa(MoO_4)_2$	Nd^{3+}	2	1,06	1,82	2,5
Флюорит с диспрозием	CaF_2	Dy^{2+}	0,02	2,36	1,42	2
Шеелит с неодимом	$CaWO_4$	Nd^{3+}	2	1,06	1,92	1,7
Стекло с неодимом	Стекло	Nd^{3+}	2—6	1,06	1,55	5—6

Основные требования к активатору сводятся к следующему:

1. Ионы активатора должны иметь широкие полосы поглощения и узкие сильные линии люминесценции. Чем шире полоса оптического поглощения, тем большая часть излучения накачки используется для возбуждения активных ионов. Однако, чем меньше ширина линий люминесценции, тем выше характеристики лазерного излучения и тем меньше мощность, требуемая для накачки. Желательно также, чтобы частота возбуждающего (т. е. поглощающего) излучения не очень сильно превышала частоту лазерного излучения. В противном случае значительная часть поглощаемой энергии будет расходоваться на нагрев кристаллической решетки.

2. Активатор должен создавать возбужденные метастабильные уровни (т. е. уровни с большим временем жизни), на которых можно накопить значительное количество электронов. При этом время жизни электронов на метастабильных уровнях должно определяться в основном излучательными оптическими переходами.

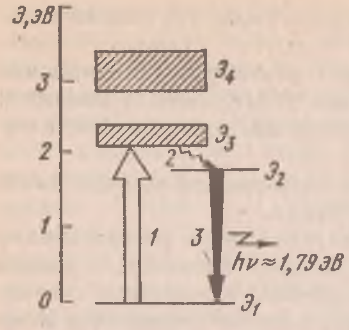


Рис. 8.23. Диаграмма энергетических уровней ионов хрома в рубине:

1 — оптическая накачка; *2* — безызлучательный переход (релаксация); *3* — вынужденное испускание (излучение)

3. Ионы активатора должны вводиться в матрицу без нарушения ее оптической однородности, механической прочности и термостойкости.

В качестве активных ионов используются исключительно элементы переходной группы и редкоземельные элементы, содержащие внутренние незастроенные 3*d*- и 4*f*-электронные оболочки. Глубоко расположенные электроны внутренних орбит экранируются внешними оболочками от электростатического взаимодействия с соседними ионами кристаллической решетки. Это приводит к слабому расщеплению внутренних уровней и обеспечивает высокую монохроматичность излучения лазера.

В подавляющем большинстве случаев активирование осуществляют трехвалентными ионами Nd^{3+}, при этом в различных матрицах генерация излучения наблюдается приблизительно в одинаковом спектральном диапазоне вблизи $\lambda = 1{,}06$ мкм (табл. 8.1).

Одним из наиболее освоенных материалов лазерной техники является р у б и н. Именно на рубине в 1960 г. был создан первый твердотельный лазер. Рубинами называют кристаллы α-корунда (Al_2O_3), в которых часть ионов алюминия замещена ионами хрома. Количеством хрома определяется цвет рубина. В лазерной технике используют розовые рубины с содержанием Cr_2O_3 около 0,05 мас. %, что соответствует концентрации $1{,}6 \cdot 10^{25}$ ионов хрома в одном кубическом метре. При содержании окиси хрома более 0,5 мас.% рубин приобретает красную окраску. Чистые кристаллы α-корунда оптически прозрачны в диапазоне 0,17—6,5 мкм.

Кристалл рубина обладает оптической анизотропией и имеет почти кубическую симметрию, несколько искаженную вдоль одной из пространственных диагоналей, в результате чего истинная симметрия кристалла — ромбоэдрическая. Ценными качествами рубина являются высокие механическая прочность и теплопроводность.

Ионы хрома создают в широкой запрещенной зоне корунда систему энергетических уровней (рис. 8.23), которые существенно отличаются от уровней энергии в свободных атомах хрома из-за воздействия электростатического внутрикристаллического поля.

Уровень $Э_1$ на рис. 8.23 соответствует основному, т. е. невозбужденному состоянию хрома. Уровни, расположенные выше, характеризуют возбужденные состояния ионов активатора. Широкая полоса $Э_3$ используется для поглощения излучения накачки. Переходы электронов между уровнями $Э_1$ и $Э_2$ ответственны за генерацию излучения в кристалле.

При возбуждении внешним светом электроны из основного состояния $Э_1$ переходят в полосу $Э_3$, а затем за очень короткое время ($\sim 10^{-8}$

с) безызлучательным путем переходят на уровень $Э_2$. Избыточная энергия идет на нагрев кристаллической решетки. Уровень $Э_2$ является метастабильным, т. е. характеризует возбужденное состояние с достаточно большим временем жизни ($\sim 10^{-3}$ с). Это приводит к накоплению электронов на уровне $Э_2$ и созданию *инверсной населенности*, что необходимо для генерации вынужденного излучения.

Если возвращение электрона в основное состояние происходит самопроизвольно, спонтанно, то различные активные ионы излучают неодновременно и независимо. Поэтому излучаемые электромагнитные волны не согласованы по фазе. Случайный характер имеет не только момент испускания фотона, но и направление его распространения. В результате спонтанное излучение оказывается некогерентным и несфокусированным в пространстве.

Однако активный ион может перейти в основное состояние не спонтанно, а вынужденно, под действием электромагнитной волны, если только частота этой волны соответствует частоте перехода ($Э_2 — Э_1$). Образно говоря, такая резонансная волна «раскачивает» электрон на метастабильном уровне и ускоряет его переход в состояние с меньшей энергией. Вероятность вынужденного перехода пропорциональна интенсивности «вынуждающего» излучения. Особенность вынужденного испускания состоит в том, что излучаемый при электронном переходе «новорожденный» фотон по своим параметрам абсолютно неотличим от вызвавших переход первичных фотонов: он имеет те же частоту и фазу, то же направление распространения.

Наглядное представление о процессе генерации когерентного направленного излучения в активной среде дает рис. 8.24. Исходное невозбужденное состояние ионов активатора показано черными точками (рис. 8.24,*а*). Под действием излучения накачки (сплошные стрелки на рис. 8.24,*б*) большая часть ионов хрома переходит в возбужденное состояние (белые кружки). Возвращение ионов активатора в невозбужденное состояние сопровождается испусканием фотонов (пунктирные стрелки на рис. 8.24,*в*). Плоскопараллельные зеркала резонатора выделяют только те типы электромагнитных волн, направление распространения которых совпадает с осью резонатора (рис. 8.24,*г*). Волны, распространяющиеся под углом к оси резонатора, быстро покидают кристалл, не получив достаточного усиления. Наоборот, фотоны, движущиеся вдоль оптической оси резонатора, отражаясь на зеркалах, могут многократно проходить через активную среду (рис. 8.24,*д*). Достаточно испуститься одному (первичному) фото-

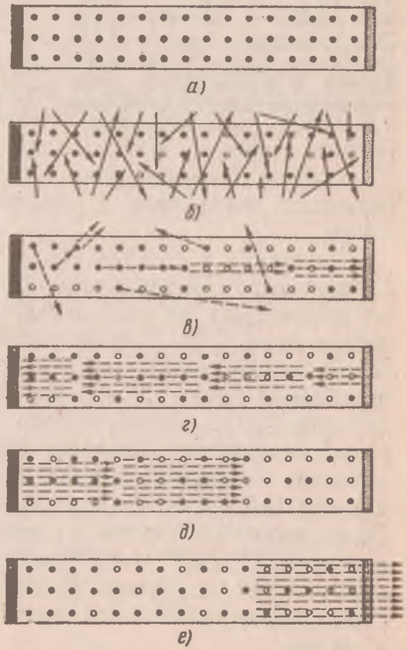


Рис. 8.24. Стадии действия рубинового стержня в лазере

ну вдоль оси резонатора, чтобы возникла целая лавина аналогичных (вторичных) фотонов за счет вынужденного перехода возбужденных ионов активатора в нормальное состояние. Когда усиление становится достаточно большим, а накопленная энергия значительной, стимулированное когерентное излучение выходит из кристалла через полупрозрачное зеркало резонатора в виде остронаправленного светового импульса (рис. 8.24,*е*).

Двойное преобразование энергии (электричество — свет — когерентное излучение) практически исключает достижение высокого коэффициента полезного действия твердотельных лазеров. Положение осложняется тем, что источники накачки имеют размытый спектр и возбуждение активных ионов происходит лишь в небольшой части этого спектра.

Искусственные кристаллы рубина обычно выращивают в печах по методу Вернейля. По этому методу тщательно размельченный порошок окиси алюминия с добавкой Cr_2O_3 медленно падает в пламя водородно-кислородной горелки. Отдельные частички порошка, проходя через пламя, расплавляются и затем кристаллизуются на затравочном кристалле, помещенном вне пламени. Полученную заготовку отжигают, а потом обрабатывают, придавая ей необходимые форму и размеры. Высококачественные кристаллы рубина могут быть получены и методом вытягивания из расплава.

Наряду с рубином важнейшим материалом лазерной техники является иттрий-алюминиевый гранат, в кристаллической решетке которого часть ионов иттрия замещена ионами неодима (сокращенная запись ИАГ: Nd^{3+}). Низкая пороговая энергия возбуждения при комнатной температуре, высокая механическая прочность и хорошая теплопроводность дают возможность применять этот материал в лазерах, работающих в непрерывном и высокочастотном режимах. Весьма важны высокие эксплуатационные характеристики ИАГ: Nd-лазеров: температурная и радиационная стойкость. Кристаллы ИАГ оптически изотропны и прозрачны в спектральном диапазоне 0,2—4 мкм.

Поскольку в спектре ИАГ: Nd^{3+} отсутствуют широкие полосы поглощения, то для увеличения эффективности оптической накачки обычно используют *эффект сенсибилизации*. В качестве сенсибилизатора вводят ионы Cr^{3+}. В гранатовой матрице наблюдается достаточно высокая растворимость как редкоземельных элементов, так и элементов переходной группы. Энергия накачки, поглощенная в широких полосах сенсибилизирующего иона Cr^{3+}, резонансным безызлучательным путем передается активным ионам Nd^{3+}. Сенсибилизация позволяет повысить коэффициент полезного действия до 5—7% (см. табл. 8.1) и довести мощность в непрерывном режиме генерации до сотен ватт. По мощности излучения и значению коэффициента полезного действия лазеры (ИАГ: $Nd^{3+} + Cr^{3+}$) конкурируют с мощными лазерами на углекислом газе, отличаясь от последних значительно меньшими габаритами и более удобной для практического применения длиной волны излучения.

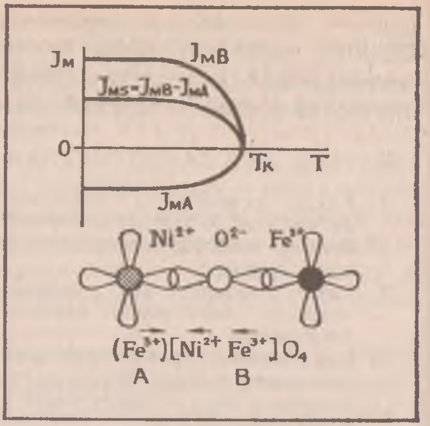
Лазеры находят применение в системах оптической локации, в телевидении, голографии, информационно-измерительной технике, в меди-

цине. С их помощью осуществляется дальняя космическая связь. Широкое распространение получила лазерная обработка оптически непрозрачных материалов: импульсная сварка, плавление, пайка, отжиг, сверление отверстий, резание и др.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие диэлектрики называют активными? В чем различие требований к активным и пассивным диэлектрикам?
2. Какая электрическая упорядоченность свойственна сегнетоэлектрикам?
3. Как объяснить диэлектрический гистерезис и нелинейность зависимости заряда от напряжения у сегнетоэлектриков?
4. Что такое начальная, реверсивная и эффективная диэлектрические проницаемости?
5. Что называют сегнетоэлектрической точкой Кюри?
6. Каков микроскопический механизм спонтанной поляризации титаната бария?
7. Назовите наиболее важные применения сегнетоэлектриков. На каких свойствах материалов основаны эти применения?
8. Что такое прямой и обратный пьезоэффект? В каких диэлектриках можно наблюдать эти явления?
9. От каких факторов зависят пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектрической керамики? В чем преимущества пьезокерамики перед монокристаллическими пьезоэлектриками?
10. Что такое пироэлектрический эффект? Какие применения пироэлектриков вам известны?
11. Какова природа электретного состояния в диэлектриках? Что такое гомо- и гетерозаряд?
12. В чем различие между жидким состоянием вещества и «жидким кристаллом»?
13. Как классифицируются жидкие кристаллы по виду симметрии? Какие из них находят наиболее широкое применение в электронной технике и для каких целей?
14. Какие основные требования предъявляются к диэлектрику как лазерному материалу? Какие элементы и почему наиболее часто используются в качестве активаторов люминесценции в твердотельных лазерах?

9 Физические процессы в магнитных материалах и их свойства



В ферритах имеет место косвенное обменное взаимодействие, осуществляемое при участии кислородных ионов. Его результатом является антипараллельная ориентация магнитных моментов взаимодействующих катионов. Энергия обменного взаимодействия зависит от расстояния между ионами и их пространственной координации. В ферритах со структурой обращенной шпинели главным является взаимодействие между катионами, находящимися в различных кислородных междуузлиях. Спонтанная намагниченность ферритов равна разности намагниченностей двух подрешеток.

§ 9.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНЕТИЗМЕ

Любое вещество, будучи помещенным в магнитное поле, приобретает некоторый магнитный момент M. Магнитный момент единицы объема вещества называют *намагниченностью* $J_м$:

$$J_м = M/V.$$

При неравномерном намагничивании тела

$$\boxed{J_м = dM/dV.}$$

Намагниченность является векторной величиной; в изотропных телах она направлена либо параллельно, либо антипараллельно напряженности магнитного поля H. В системе СИ намагниченность выражается в единицах напряженности магнитного поля (А/м).

Намагниченность связана с напряженностью магнитного поля соотношением

$$J_м = k_м H, \qquad (9.1)$$

где $k_м$ — безразмерная величина, характеризующая способность данного вещества намагничиваться в магнитном поле и называемая *магнитной восприимчивостью*.

Магнитная восприимчивость численно равна намагниченности при единичной напряженности поля. Кроме объемной магнитной восприимчивости $k_м$ иногда используют понятия удельной и молярной магнитных восприимчивостей, которые относят соответственно к единице массы или к молю вещества.

Намагниченное тело, находящееся во внешнем поле, создает собственное магнитное поле, которое в изотропных материалах направлено параллельно или антипараллельно внешнему полю. Поэтому суммарная магнитная индукция в веществе определяется алгебраической суммой индукции внешнего и собственного полей:

$$B = B_0 + B_i = \mu_0 H + \mu_0 J_м, \tag{9.2}$$

где $\mu_0 = 4\pi\ 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная в системе СИ.

Из (9.1) и (9.2) следует

$$\boxed{B = \mu_0 H (1 + k_м) = \mu_0 \mu H,} \tag{9.3}$$

где $\mu = 1 + k_м$ — *относительная магнитная проницаемость**, показывающая во сколько раз магнитная индукция B поля в данной среде больше, чем магнитная индукция B_0 в вакууме.

Первопричиной магнитных свойств вещества являются внутренние скрытые формы движения электрических зарядов, представляющие собой элементарные круговые токи, обладающие магнитными моментами. Такими токами являются электронные спины и орбитальное вращение электронов в атомах. Магнитные моменты протонов и нейтронов приблизительно в тысячу раз меньше магнитного момента электрона. Поэтому магнитные свойства атома определяются целиком электронами, а магнитным моментом ядра можно пренебречь.

§ 9.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ПО МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на пять групп: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Перечисленным видам магнетиков соответствуют пять различных типов магнитного состояния вещества: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм.

К диамагнетикам относят вещества, у которых магнитная восприимчивость *отрицательна* и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля.

Диамагнетизм обусловлен небольшим изменением угловой скорости орбитального вращения электронов при внесении атома в магнитное поле. Диамагнитный эффект является проявлением закона электромагнитной индукции на атомном уровне. Электронную орбиту можно рассматривать как замкнутый контур, не обладающий активным сопротивлением. Под действием внешнего поля в контуре изменяется сила тока и возникает дополнительный магнитный момент. Согласно закону Ленца, этот момент направлен навстречу внешнему полю.

Если плоскость электронной орбиты расположена не перпендикулярно вектору **H**, то внешнее магнитное поле вызывает прецессионное

---

* Согласно ГОСТ 1494—77 относительную магнитную проницаемость обозначают символом μ_r. В настоящей книге индекс r опущен.

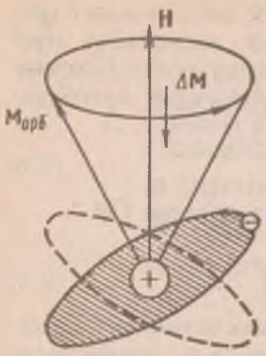


Рис. 9.1. Прецессия электронной орбиты под действием магнитного поля

движение орбиты вокруг направления **H** (рис. 9.1). При этом вектор орбитального магнитного момента ($\mathbf{M}_{орб}$) описывает конус. Угловая скорость прецессии определяет значение отрицательного магнитного момента $\Delta\mathbf{M}$.

Диамагнитный эффект является универсальным, присущим всем веществам. Однако в большинстве случаев он маскируется более сильными магнитными эффектами. Диамагнетизм электронных оболочек выступает на первый план, когда собственный магнитный момент атомов равен нулю (т. е. спиновые магнитные моменты попарно скомпенсированы).

К диамагнетикам относятся инертные газы, водород, азот, многие жидкости (вода, нефть и ее производные), ряд металлов (медь, серебро, золото, цинк, ртуть, галлий и др.), большинство полупроводников (кремний, германий, соединения $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$) и органических соединений, щелочно-галоидные кристаллы, неорганические стекла и др. Диамагнетиками являются все вещества с ковалентной химической связью и вещества в сверхпроводящем состоянии.

Численное значение магнитной восприимчивости диамагнетиков составляет $-(10^{-6} \div 10^{-7})$. Поскольку диамагнетики намагничиваются против направления поля, для них выполняется неравенство $\mu < 1$. Однако относительная магнитная проницаемость очень незначительно отличается от единицы (за исключением сверхпроводников). Магнитная восприимчивость диамагнетиков очень слабо изменяется с температурой. Это объясняется тем, что диамагнитный эффект обусловлен внутриатомными процессами, на которые тепловое движение частиц не оказывает влияния.

Внешним проявлением диамагнетизма является выталкивание диамагнетиков из неоднородного магнитного поля.

К парамагнетикам относят вещества с *положительной* магнитной восприимчивостью, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля. В парамагнетиках атомы обладают элементарным магнитным моментом даже в отсутствие внешнего поля, однако из-за теплового движения эти магнитные моменты распределены хаотично так, что намагниченность вещества в целом равна нулю. Внешнее магнитное поле вызывает преимущественную ориентацию магнитных моментов атомов в одном направлении. Тепловая энергия противодействует созданию магнитной упорядоченности. Поэтому парамагнитная восприимчивость сильно зависит от температуры. Для большинства твердых парамагнетиков температурное изменение магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$k_м = C/(T - \theta),$$

где C и θ — постоянные величины для данного вещества.

При комнатной температуре магнитная восприимчивость парамагнетиков равна 10^{-3} — 10^{-6}. Поэтому их магнитная проницаемость незначительно отличается от единицы. Благодаря положительной намагниченности парамагнетики, помещенные в неоднородное магнитное поле, втягиваются в него. В очень сильных полях и при низких температурах в парамагнетиках может наступать состояние магнитного насыщения, при котором все элементарные магнитные моменты ориентируются параллельно H.

К числу парамагнетиков относятся кислород, окись азота, щелочные и щелочно-земельные металлы, некоторые переходные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов.

Парамагнитный эффект по физической природе во многом аналогичен дипольно-релаксационной поляризации диэлектриков.

К ферромагнетикам относят вещества с большой положительной магнитной восприимчивостью (до 10^6), которая сильно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Ферромагнетикам присуща внутренняя магнитная упорядоченность, выражающаяся в существовании макроскопических областей с параллельно ориентированными магнитными моментами атомов. Важнейшая особенность ферромагнетиков заключается в их способности намагничиваться до насыщения в относительно слабых магнитных полях.

Антиферромагнетиками являются вещества, в которых ниже некоторой температуры спонтанно возникает антипараллельная ориентация элементарных магнитных моментов одинаковых атомов или ионов кристаллической решетки. Для антиферромагнетиков характерна небольшая положительная магнитная восприимчивость ($k_м = 10^{-3} \div 10^{-5}$), которая сильно зависит от температуры. При нагревании антиферромагнетик испытывает фазовый переход в парамагнитное состояние. Температура такого перехода, при которой исчезает магнитная упорядоченность, получила название *точки Нееля* (или антиферромагнитной точки Кюри).

Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Tm и др.). Типичными антиферромагнетиками являются простейшие химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов, карбонатов и т. п. Всего известно около тысячи соединений со свойствами антиферромагнетиков. На рис. 9.2 в качестве примера показана магнитная структура оксида марганца, кристаллизующегося в решетке NaCl. Магнитоактивные ионы марганца с противоположными направлениями магнитных моментов образуют две, вставленные друг в друга кубические подрешетки. Несмотря на магнитную упорядоченность, суммарная намагниченность кристалла при отсутствии внешнего поля равна нулю.

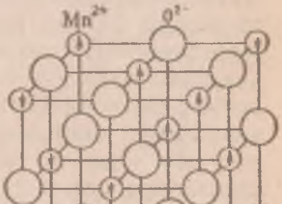


Рис. 9.2. Магнитная упорядоченность в структуре MnO

К ферримагнетикам относят

вещества, магнитные свойства которых обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Подобно ферромагнетикам они обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Наряду с этим ферримагнетики характеризуются и рядом существенных отличий от ферромагнитных материалов.

Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, — различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты.

Диа-, пара- и антиферромагнетики можно объединить в группу *слабомагнитных веществ*, тогда как ферро- и ферримагнетики представляют собой *сильномагнитные материалы*. Физические процессы, происходящие в этих материалах, особенности их свойств и основные технические применения рассмотрены далее.

§ 9.3. ПРИРОДА ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ

Экспериментально показано, что особые свойства ферромагнетиков обусловлены их доменным строением. Домены представляют собой макроскопические области, намагниченные практически до насыщения даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Спонтанная намагниченность доменов обусловлена параллельной ориентацией магнитных моментов атомов. Как правило, отличным от нуля магнитным моментом обладают те атомы и ионы, которые в своих электронных оболочках имеют нескомпенсированные спины (например, атомы железа на внутренней $3d$-оболочке имеют четыре нескомпенсированных спина). Объяснение причин спонтанной намагниченности ферромагнетиков сводится к рассмотрению природы сил, вызывающих спиновую магнитную упорядоченность.

В физике известны два вида сил, играющих существенную роль в атомных явлениях — магнитные и электрические. Естественно предположить, что между спиновыми магнитными моментами проявляется обычное магнитное взаимодействие, подобному тому, какое имеет место между близко расположенными магнитными стрелками. Однако теоретические и экспериментальные оценки показывают, что магнитные силы являются слишком слабыми, чтобы противодействовать тепловому движению при температурах выше нескольких кельвинов. Следовательно, ферромагнитное состояние возникает за счет электрических сил. Энергия электростатического взаимодействия валентных электронов может составлять несколько электрон-вольт (см. § 1.4), так что даже небольшой доли этой энергии достаточно для достижения необходимого ориентирующего эффекта. Чтобы подчеркнуть взаимосвязь между электростатическим взаимодействием в системе частиц и ее магнитными свойствами, напомним, что результатом электростатического взаимодействия электронов с ядром является антипараллельная ориентация спиновых магнитных моментов двух электронов, находящихся на одном энергетическом уровне (т. е. принцип Паули).

Такая попарная ориентация спинов обеспечивает минимум электростатической энергии атома.

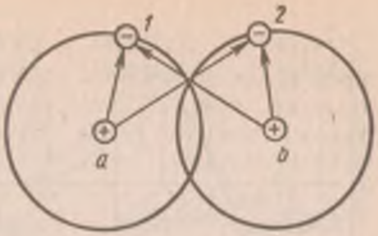


Рис. 9.3. Электростатическое взаимодействие ядер и электронов в двухатомной молекуле

Согласно теории ферромагнетизма, предложенной Я. И. Френкелем и В. Гейзенбергом, решающую роль в создании спонтанной намагниченности играют силы обменного взаимодействия, которые носят чисто квантовый характер, хотя и являются электростатическими по своему происхождению. Для двух близко расположенных атомов (например, в молекуле водорода) *энергия обменного взаимодействия* определяется выражением:

$$Э_A = -A(\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2), \tag{9.4}$$

где A — так называемый обменный интеграл, имеющий размерность энергии; $\mathbf{s}_1$ и $\mathbf{s}_2$ — единичные векторы, характеризующие направления спиновых моментов взаимодействующих электронов.

На рис. 9.3 схематично показано расположение электронов и ядер в двухатомной молекуле. Электрон *1* находится в кулоновском поле ядра a и одновременно притягивается ядром b. В свою очередь, электрон *2* испытывает кулоновское притяжение со стороны ядра b и частично — ядра a. Из-за перекрытия электронных оболочек электроны *1* и *2* могут поменяться местами. При этом вследствие неразличимости (тождественности) электронов энергетическое состояние молекулы не изменится. В результате происходит обобществление электронов, т. е. каждый из них будет одинаково притягиваться атомами a и b. Благодаря обмену электронами и электростатическому взаимодействию электронов с ядрами, между атомами возникают силы притяжения (ковалентная связь). Электростатическая энергия молекулы минимальна при определенной ориентации спинов электронов. Как следует из формулы (9.4), при положительном знаке обменного интеграла минимуму электростатической энергии отвечает *параллельная ориентация спинов*, при которой $\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 = 1$. Если же обменный интеграл отрицателен, то энергетически выгодно *антипараллельное расположение спинов*, когда $\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 = -1$. Таким образом, обменный интеграл характеризует влияние магнитной упорядоченности на энергию системы. Его численное значение и знак определяются степенью перекрытия электронных оболочек, т. е. зависят от расстояния между атомами.

Для системы, содержащей N атомов, каждый из которых имеет в решетке z ближайших соседей, энергия обменного взаимодействия может быть выражена формулой

$$Э_A = -NzAy^2, \tag{9.5}$$

где A — обменный интеграл для соседних атомов; y — вероятность того, что данный атом имеет спин, параллельный выбранному направ-

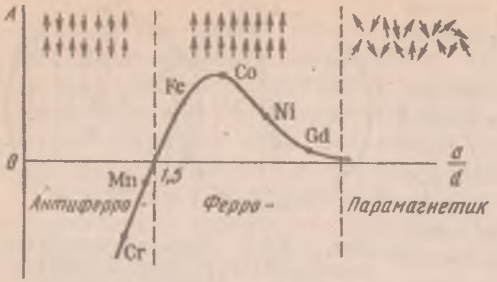


Рис. 9.4. Зависимость обменного интеграла от отношения межатомного расстояния a к диаметру d незаполненной электронной оболочки

лению (относительная намагниченность).

Вероятность появления параллельных спинов у двух соседних атомов равна y^2. Формула (9.5) показывает, что если обменный интеграл положителен, то минимуму энергии системы соответствует $y = \pm 1$, т. е. намагниченное до насыщения состояние вещества. В этом случае полная энергия уменьшается на значение энергии обменного взаимодействия. Если же $A < 0$, то энергетически выгодным является размагниченное состояние вещества ($y = 0$), т. е. с антипараллельной ориентацией соседних спинов.

На рис. 9.4 приведена зависимость обменного интеграла (т. е. энергии обменного взаимодействия) от степени перекрытия электронных оболочек соседних атомов, характеризуемой отношением a/d, где a — расстояние между атомами, а d — диаметр оболочки, содержащей нескомпенсированные спины. Энергия обменного взаимодействия оказывается слишком незначительной, если расстояние между атомами в 3—4 раза превышает диаметр электронной оболочки. В этом случае обменные силы не могут противодействовать тепловому движению и вызывать упорядоченное расположение спинов. Соответственно, такие вещества должны проявлять свойства парамагнетиков.

При уменьшении расстояния между атомами обменный интеграл возрастает, что указывает на усиление обменного взаимодействия, благодаря которому становится возможной параллельная ориентация спинов, характерная для ферромагнетика. При дальнейшем сближении атомов обменный интеграл изменяет знак. Это говорит о том, что в случае близкодействия энергетически выгодным является антипараллельное расположение спиновых моментов соседних атомов, т. е. такие вещества должны быть антиферромагнетиками.

На основании изложенного критерий перехода от антиферромагнитного состояния вещества к ферромагнитному состоянию можно представить в виде

$$a/d > 1,5. \tag{9.6}$$

Из элементарных веществ, атомы которых содержат нескомпенсированные спины, критерию (9.6) удовлетворяют железо, кобальт, никель, а также шесть редкоземельных элементов: гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, тербий и тулий. Редкоземельные элементы проявляют ферромагнитные свойства при пониженных температурах.

Наряду с этим, ферромагнетиками являются многие сплавы на основе магнитных элементов, а также сплавы магнитных элементов с

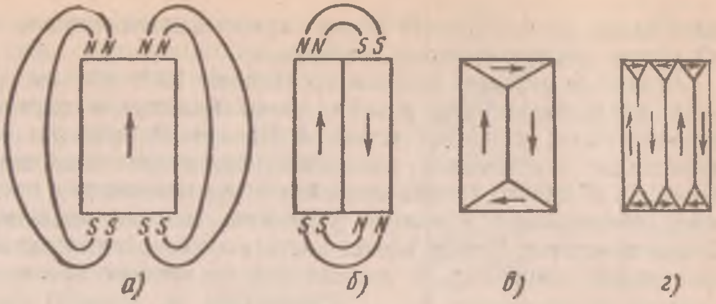


Рис. 9.5. Различные доменные структуры ферромагнетиков

немагнитными. Более того, ферромагнитные свойства обнаружены у некоторых сплавов, состоящих целиком из немагнитных элементов — так называемые сплавы Гейслера (например, Cu_2MnAl). Наличие ферромагнитных свойств у таких сплавов легко объяснить с помощью рис. 9.4. Антиферромагнитному состоянию марганца соответствует точка на кривой обменного интеграла, которая лежит очень близко от точки инверсии ($a/d = 1{,}5$). Небольшое увеличение расстояния между ионами марганца за счет внедрения в решетку немагнитных компонентов приводит к появлению ферромагнетизма. По этой причине ферромагнетиками являются не только сплавы Гейслера, но и такие соединения, как MnBi, MnSb и др.

Геометрия доменной структуры ферромагнетика, т. е. характер разбиения его на домены, также определяется из условия минимума свободной энергии системы. Однодоменное состояние энергетически невыгодно, так как в этом случае на концах ферромагнетика возникают магнитные полюса, создающие внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рис. 9.5,*а*). Однодоменную структуру можно рассматривать как совокупность нескольких магнитов, соприкасающихся одноименными полюсами. Если кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией магнитных моментов, то он обладает существенно меньшей магнитостатической энергией (рис. 9.5,*б*). Еще более выгодной является структура с боковыми, замыкающими доменами, показанная на рис. 9.5,*в*,*г*. В этом случае магнитный поток замыкается внутри образца, а за его пределами магнитное поле практически равно нулю.

Деление на домены ограничивается увеличением *энергии доменных границ*. Для образования доменной границы необходимо совершить работу против обменных сил, которые стремятся вызвать параллельную ориентацию спиновых моментов, и сил магнитной кристаллографической анизотропии (см. § 9.4). Наиболее устойчивым является такое состояние ферромагнетика, в котором уменьшение магнитостатической энергии вследствие разбиения на домены компенсируется увеличением энергии доменных границ. Кристаллы малых размеров могут состоять из одного домена (образование границы энергетически

невыгодно). Иллюстрацией этому служит намагничивание опилок при обработке ферромагнитных материалов.

Линейные размеры доменов составляют 10^{-2}—10^{-5} см. Переходный слой, разделяющий два домена, намагниченные в противоположных направлениях, называют «стенкой Блоха». В пределах такого слоя происходит постепенное изменение ориентации спинов; плавность перехода от одного направления магнитного момента к противоположному обеспечивает меньшую удельную энергию доменных границ. Толщина «стенок Блоха» может достигать нескольких сот межатомных расстояний (например, в железе она составляет около 100 нм).

§ 9.4. ПРОЦЕССЫ ПРИ НАМАГНИЧИВАНИИ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Магнитная анизотропия. В монокристаллах ферромагнитных веществ существуют направления *легкого* и *трудного намагничивания*. Число таких направлений определяется симметрией кристаллической решетки. В отсутствие внешнего поля магнитные моменты доменов самопроизвольно ориентируются вдоль одной из осей легкого намагничивания. Отметим, что анизотропия магнитных свойств не связана с обменным взаимодействием. Обменная энергия не изменяется при одновременном повороте спиновых моментов на любой угол относительно кристаллографических осей.

На рис. 9.6 показаны направления легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристаллах трех основных ферромагнитных элементов: железа, никеля и кобальта. Элементарная ячейка железа представляет собой объемноцентрированный куб. Направление легкого намагничивания совпадает с ребром куба [100] (рис. 9.6, *а*). Следовательно, в монокристалле железа можно выделить шесть эквивалентных направлений легкого намагничивания. Направление пространственной диагонали куба [111] соответствует направлению трудного намагничивания. У никеля, имеющего структуру гранецентрированного куба, диагональ [111], наоборот, является направлением легкого намагничивания (рис. 9.6,*б*); симметрия решетки определяет восемь таких эквивалентных направлений. В то же время кобальт, кристаллизующийся в гексагональной структуре, имеет

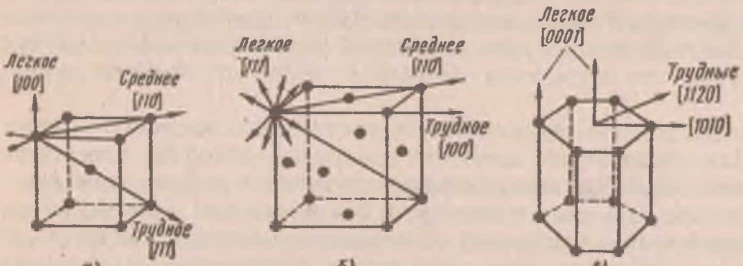


Рис. 9.6. Направления легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристаллах:
а — железа; *б* — никеля; *в* — кобальта

лишь два направления легкого намагничивания, совпадающих с осью призмы, т. е. магнитные моменты доменов в отсутствие внешнего поля могут быть ориентированы лишь в двух антипараллельных направлениях. Такие ферромагнетики называют материалами с одноосной магнитной анизотропией.

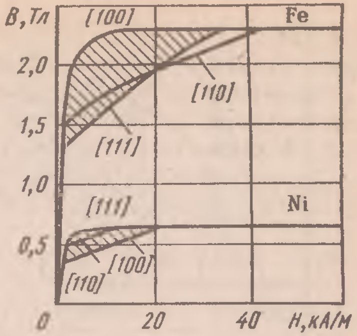


Рис. 9.7. Кривые намагничивания кристаллов железа и никеля вдоль различных кристаллографических направлений

Для намагничивания монокристаллического образца до насыщения вдоль одной из осей легкого намагничивания нужно затратить значительно меньшую энергию, чем для такого же намагничивания вдоль оси трудного намагничивания (рис. 9.7). Энергию, затрачиваемую внешним магнитным полем на поворот вектора намагниченности ферромагнитного кристалла из направления легкого намагничивания в направление трудного намагничивания, называют *энергией естественной магнитной кристаллографической анизотропии*. Эту энергию можно вычислить по площади фигуры, ограниченной кривыми намагничивания в направлениях соответствующих кристаллографических осей (заштрихованные области на рис. 9.7). Для кристаллов кубической симметрии энергия магнитной анизотропии, отнесенная к единице объема ферромагнетика, определяется формулой:

$$Э_{к} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \qquad (9.7)$$

где K_0, K_1, K_2 — *константы магнитной кристаллографической анизотропии* — имеют размерность Дж/м^3; α_1, α_2, α_3 — косинусы углов между направлениями вектора намагниченности и ребрами куба.

Чем больше константы K_0, K_1, K_2, тем значительнее внутрикристаллические силы ориентации спинов относительно кристаллографических осей. Для подавляющего большинства материалов константы магнитной анизотропии уменьшаются с повышением температуры.

Кривая намагничивания. Зависимость магнитной индукции макрообъема ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля называют кривой намагничивания. Для получения кривых намагничивания в качестве исходного принимают размагниченное состояние образца, при котором в отсутствие внешнего поля индукция равна нулю, поскольку магнитные моменты доменов статистически равновероятно распределяются по всем возможным направлениям легкого намагничивания. На практике размагничивание ферромагнетика чаще всего осуществляют путем воздействия на него переменным магнитным полем, амплитуду напряженности которого постепенно уменьшают до нуля.

Типичная кривая намагничивания поликристаллического ферромагнетика приведена на рис. 9.8. Возрастание индукции под действием внешнего поля обусловлено двумя основными процессами: смещением

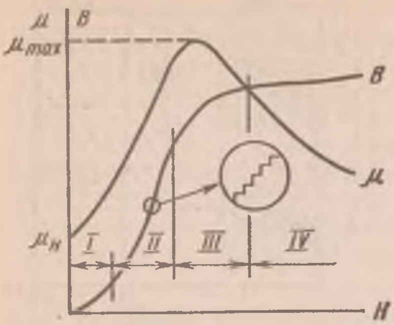


Рис. 9.8. Зависимость магнитной индукции B и магнитной проницаемости μ ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля

доменных границ и поворотом магнитных моментов доменов. Начальному участку кривой (область I) соответствует *обратимое* (*упругое*) *смещение доменных границ*. При этом происходит увеличение объема тех доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направлением внешнего поля, и, наоборот, уменьшаются размеры доменов с неблагоприятной ориентацией вектора спонтанной намагниченности. После снятия слабого поля доменные границы возвращаются в прежнее положение; остаточная намагниченность в образце не возникает.

В области более сильных полей (область II) смещение доменных границ носит необратимый, скачкообразный, характер. Если намагничиваемый образец поместить внутри катушки, подключенной через усилитель к телефону, то можно прослушивать отдельные щелчки, обусловленные индуцируемой в катушке э. д. с. при резком изменении магнитного потока. Ступенчатый характер процесса намагничивания получил название эффекта Баркгаузена. На участке *необратимого смещения доменных границ* кривая намагничивания имеет наибольшую крутизну.

По мере дальнейшего увеличения напряженности магнитного поля возрастает роль второго механизма намагничивания — *механизма вращения*, при котором магнитные моменты доменов из направления легкого намагничивания, образующего небольшой угол с полем, постепенно поворачиваются в направлении поля, т. е. в направлении более трудного намагничивания (область III на рис. 9.8).

Когда все магнитные моменты доменов ориентируются вдоль поля, наступает *техническое насыщение* намагниченности (область IV). Незначительное возрастание индукции на участке насыщения обусловлено слагаемым $\mu_0 H$ [см. формулу (9.3)] и увеличением намагниченности самого домена. Последнее получило название *парапроцесса*, или истинного намагничивания. Дело в том, что строго параллельное расположение спиновых моментов в домене, вызываемое обменными силами, имеет место лишь при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю. При повышении температуры за счет тепловой энергии упорядоченность в расположении спинов несколько нарушается. Однако внешнее поле подавляет дезориентирующее влияние теплового движения и возвращает «неправильно» ориентированные спины к параллельной ориентации. Этим достигается эффект приращения намагниченности. Роль парапроцесса возрастает с повышением температуры.

В отличие от истинного намагничивания, возрастание индукции

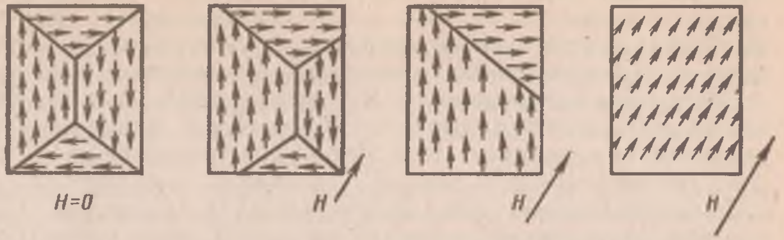


Рис. 9.9. Схема ориентации спинов в доменах при намагничивании ферромагнетика

за счет процессов смещения доменных границ и вращения магнитных моментов часто называют техническим намагничиванием ферромагнетика. Основные стадии технического намагничивания схематично показаны на рис. 9.9.

Зависимость магнитной индукции предварительно размагниченного ферромагнетика от напряженности магнитного поля, полученную при монотонном увеличении H, называют начальной (нулевой) кривой намагничивания.

Магнитный гистерезис. Если ферромагнетик намагнитить до насыщения B_s, а затем отключить внешнее поле, то индукция в нуль не обратится, а примет некоторое значение B_r, называемое *остаточной индукцией* (рис. 9.10). Чтобы убрать остаточную индукцию, необходимо приложить магнитное поле противоположного направления.

Напряженность размагничивающего поля — H_c, при которой индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения, обращается в нуль, называют *коэрцитивной силой.*

Увеличение напряженности поля до значений, бо́льших $-H_c$, вызывает перемагничивание ферромагнетика вплоть до насыщения ($-B_s$). Таким образом, изменение магнитного состояния ферромагнетика при его циклическом перемагничивании характеризуется явлением гистерезиса, т. е. отставания индукции от напряженности поля. Магнитный гистерезис обусловлен необратимыми процессами намагничивания. Для различных амплитудных значений напряженности внешнего поля можно получить семейство петель гистерезиса. Петлю гистерезиса, полученную при индукции насыщения, называют *предельной*. При дальнейшем возрастании поля площадь гистерезисной петли остается неизменной.

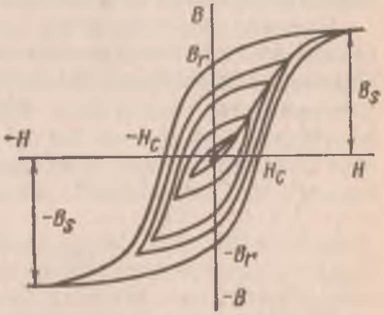


Рис. 9.10. Петли гистерезиса при различных значениях амплитуды переменного магнитного поля и основная кривая намагничивания ферромагнетика

Остаточная индукция B_r и коэрцитивная сила H_c являются пара-

метрами предельной петли гистерезиса. Совокупность вершин петель гистерезиса образует *основную кривую намагничивания* ферромагнетика. Основная кривая намагничивания для магнитомягких материалов (с малой H_c) практически не отличается от начальной кривой.

Магнитная проницаемость. Из кривой намагничивания ферромагнетика легко построить зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля. Магнитную проницаемость, определяемую по формуле $\mu = B/(\mu_0 H)$, называют *статической магнитной проницаемостью*. Она пропорциональна тангенсу угла наклона секущей, проведенной из начала координат через соответствующую точку на основной кривой намагничивания. Зависимость $\mu(H)$ показана на рис. 9.8. Восходящий участок этой кривой обусловлен сильными изменениями намагниченности при небольшом увеличении H за счет необратимых процессов технического намагничивания ферромагнетика. Дальнейшее уменьшение μ в области более сильных магнитных полей объясняется техническим насыщением намагниченности.

Предельное значение магнитной проницаемости $\mu_н$ при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называют *начальной магнитной проницаемостью*. Эта характеристика имеет важнейшее значение при техническом использовании многих магнитных материалов. Экспериментально ее определяют в слабых полях с напряженностью порядка 0,1 А/м.

В области обратимого намагничивания ферромагнетика для магнитной проницаемости выполняется эмпирическая формула Релея:

$$\mu = \mu_н + \beta H,$$

где β — постоянная, зависящая от природы материала.

Крутизну отдельных участков кривой намагничивания и ветвей петли гистерезиса характеризуют *дифференциальной магнитной проницаемостью* $\mu_{диф} = \frac{1}{\mu_0}\frac{dB}{dH}$. В одном и том же образце максимальное значение дифференциальной проницаемости всегда превышает максимальное значение статической проницаемости μ_{max}.

Нередко ферромагнетик используется при одновременном воздействии сильного постоянного и слабого переменного магнитных полей. Изменение магнитного состояния ферромагнетика в этих условиях характеризуется небольшой частной петлей гистерезиса. Отношение приращения индукции $\Delta B_\sim$ к приращению напряженности поля $\Delta H_\sim$ при фиксированном подмагничивающем поле H_- называют *обратимой*, или *реверсивной*, *магнитной проницаемостью*:

$$\mu_р = \frac{1}{\mu_0}\frac{\Delta B_\sim}{\Delta H_\sim}\bigg|_{\substack{H_- \\ \Delta H_\sim \to 0}}.$$

Реверсивная магнитная проницаемость уменьшается с увеличением напряженности постоянного смещающего поля H_- (за исключением области очень слабых полей).

Магнитострикция. Изменение магнитного состояния ферромагнитного образца сопровождается изменением его линейных размеров и

формы; это явление называют магнитострикцией. Различают линейную и спонтанную магнитострикцию.

Спонтанная магнитострикция возникает при переходе вещества из парамагнитного в ферромагнитное состояние в процессе охлаждения до температуры ниже точки Кюри (см. § 9.5) . *Линейная* (индуцированная) *магнитострикция* связана с искажениями кристаллической решетки под действием внешнего поля.

Линейную магнитострикцию оценивают значением относительной деформации образца в направлении магнитного поля: $\lambda = \Delta l/l$. Численное значение коэффициента магнитострикции λ зависит от типа структуры, кристаллографического направления, напряженности магнитного поля и температуры. При этом линейная магнитострикция может быть как положительной, так и отрицательной, т. е. размеры образца в направлении поля при намагничивании могут как увеличиваться, так и уменьшаться. В качестве примера на рис. 9.11 представлена зависимость коэффициента линейной магнитострикции от напряженности магнитного поля для поликристаллических образцов элементарных ферромагнетиков. Относительную магнитострикционную деформацию, возникающую при магнитном насыщении образца, называют *константой магнитострикции* λ_s.

Изменение размеров ферромагнетика при намагничивании сопровождается появлением в нем внутренних напряжений и деформаций, которые препятствуют смещению доменных границ. Таким образом, магнитострикция, как и кристаллографическая анизотропия, затрудняет процесс намагничивания ферромагнетика в слабых полях. Поэтому высокой магнитной проницаемостью обладают те магнитные материалы, у которых малы константы анизотропии и магнитострикции.

Как видно из рис. 9.11, в слабых полях железо и никель имеют разный знак коэффициента магнитострикции. Это обстоятельство используется при получении железоникелевых сплавов типа пермаллой с большой начальной магнитной проницаемостью. В пермаллоях с содержанием никеля порядка 80% коэффициенты магнитострикции вдоль всех основных кристаллографических направлений становятся близкими к нулю.

Константа магнитострикции уменьшается при нагревании ферромагнетика и обращается в нуль при температуре перехода вещества в парамагнитное состояние (точка Кюри).

§ 9.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

При нагревании ферромагнетика ослабляется роль обменного взаимодействия, что приводит к постепенной тепловой дезориентации спиновых магнитных моментов и уменьшению спонтанной намагниченности. Выше некоторой температуры происходит распад доменной структуры, т.е. спонтанная намагниченность исчезает и ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Температуру такого фазового перехода называют *магнитной точкой Кюри*. Вблизи точки Кюри наблюдается ряд особенностей и в изменении немагнитных свойств ферромагнетиков

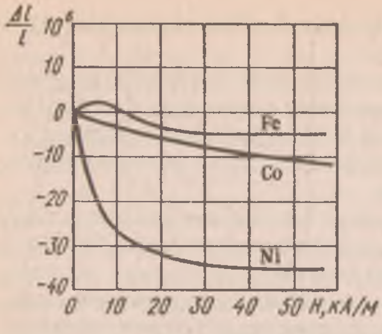


Рис. 9.11. Зависимость магнитострикционной деформации поликристаллов железа, кобальта и никеля от напряженности внешнего поля

[удельного сопротивления (см. рис. 3.20), удельной теплоемкости, температурного коэффициента линейного расширения и др.].

На рис. 9.12 показана типичная зависимость намагниченности насыщения от температуры. Экспериментально такая кривая снимается в сильном магнитном поле, когда происходит монодоменизация образца. При низких температурах намагниченность насыщения J_{Ms} изменяется в соответствии с формулой:

$$J_{Ms}/J_{M0} = (1 - \alpha_0 T^{3/2}), \qquad (9.8)$$

где J_{M0} — намагниченность насыщения при температуре абсолютного нуля; α_0 — постоянная, зависящая от природы материала.

Намагниченность насыщения резко падает по мере приближения к точке Кюри, где выполняется соотношение:

$$J_{Ms}/J_{M0} = \alpha_1 \sqrt{1 - T/T_K}, \qquad (9.9)$$

где α_1 — константа для данного материала.

Принято определять точку Кюри пересечением линейного продолжения наиболее крутого участка спада кривой намагниченности с осью температур (рис. 9.12). Чтобы исключить «тепловой хвост», для экстраполяции экспериментальных данных используют формулу (9.9). Определяемую таким образом температуру T_K^f называют ферромагнитной точкой Кюри.

При температуре Кюри магнитная проницаемость ферромагнетика становится примерно равной единице. Выше точки Кюри изменение магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$k_M = C/(T - T_K),$$

где C — постоянная Кюри — Вейсса.

Экстраполируя прямолинейную зависимость $1/k_M$ от T до пересечения с осью абсцисс, получим точку, в которой парамагнитная восприимчивость обращается в бесконечность (рис. 9.12). Найденную таким способом температуру T_K^p называют парамагнитной точкой Кюри. Обычно температуры T_K^p и T_K^f несколько не совпадают. Это несовпадение объясняют существованием в ферромагне-

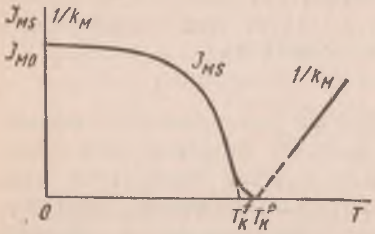


Рис. 9.12. Зависимость намагниченности насыщения и парамагнитной восприимчивости ферромагнетиков от температуры

тике даже при температуре выше $T_К$ некоторого ближнего порядка в расположении спинов.

Практический интерес представляет температурная зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика. Характер этой зависимости оказывается неодинаковым для магнитной проницаемости, измеренной в слабых и сильных полях (рис. 9.13). Для начальной магнитной проницаемости $\mu_н$ наблюдается отчетливый максимум при температуре несколько ниже точки Кюри. В то же время температурная зависимость магнитной проницаемости, соответствующей сильным магнитным полям (области насыщения), качественно повторяет температурное изменение намагниченности насыщения (ср. с рис. 9.12).

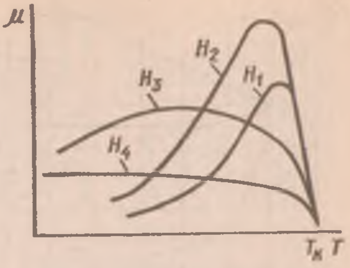


Рис. 9.13. Температурная зависимость магнитной проницаемости ферромагнетика при различных напряженностях внешнего поля: $H_4 > H_3 > H_2 > H_1$ (напряженность H_1 соответствует $\mu_н$, H_4 — области технического насыщения)

Возрастание $\mu_н$ при повышении температуры обусловлено, главным образом, уменьшением констант магнитострикции и магнитной кристаллографической анизотропии, т. е. при нагревании ферромагнетика ослабляются силы, препятствующие смещению доменных границ и повороту магнитных моментов доменов. Высокотемпературный спад магнитной проницаемости связан с резким уменьшением спонтанной намагниченности доменов. У железа $T_К = 769°C$, но при 700°C намагниченность насыщения J_{ms} составляет еще около 50% от истинной намагниченности $J_{м0}$, тогда как константа магнитной анизотропии уже практически равна нулю.

По температуре Кюри можно произвести оценку энергии обменного взаимодействия:

$$Э_A \approx kT_К/2.$$

Для $T_К = 1000$ К, получим $Э_A = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$ эВ. По сравнению с этим значением энергия кристаллографической анизотропии и магнитострикционных деформаций на 2—5 порядков меньше. Из всех ферромагнетиков наиболее высокой точкой Кюри ($T_К = 1131°C$) обладает кобальт. Для чистого никеля она соответствует температуре 358°C.

§ 9.6. ПОВЕДЕНИЕ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Магнитные потери. Перемагничивание ферромагнетиков в переменных полях сопровождается потерями энергии, вызывающими нагрев материала. В общем случае потери на перемагничивание складываются из потерь на гистерезис, на вихревые токи и магнитное последействие. Вкладом последнего механизма в разогрев ферромагнетика обычно можно пренебречь.

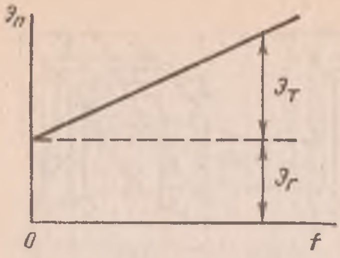


Рис. 9.14. Зависимость потерь на перемагничивание ферромагнетика за один период изменения поля от частоты

Потери на гистерезис (в Дж/м^3) за один цикл перемагничивания (т. е. за один период изменения поля), отнесенные к единице объема вещества, определяются площадью статической петли гистерезиса, т.е. петли, полученной при медленном изменении магнитного потока:

$$Э_г = \oint_{ст} H dB.$$

Для вычисления этих потерь можно использовать эмпирическую формулу вида

$$Э_г = \eta B_m^n, \tag{9.10}$$

где η — коэффициент, зависящий от свойств материала; B_m —максимальная индукция, достигаемая в данном цикле; n — показатель степени, принимающий значения от 1,6 до 2 в зависимости от B_m.

Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. *Вихревые токи* возникают в проводящей среде за счет э. д. с. самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока. Отсюда вытекает отличие статических петель гистерезиса от динамических: если статические характеризуют лишь потери на гистерезис, то динамические включают суммарные потери на гистерезис и вихревые токи, т. е. при намагничивании переменным полем петля гистерезиса расширяется. При этом потери на гистерезис $Э_г$ за один период изменения внешнего поля остаются постоянными в достаточно широком диапазоне частот, а потери на вихревые токи $Э_т$ возрастают пропорционально частоте. Отмеченные закономерности позволяют легко оценить вклад каждого механизма в общую сумму потерь на перемагничивание $Э_п$ за один период (рис. 9.14).

Для практических целей более важной характеристикой является активная мощность, выделяющаяся в ферромагнетике при его перемагничивании, т. е. энергия, расходуемая в единицу времени. Мощность, обусловленная потерями на вихревые токи, определяется эмпирической формулой следующего вида

$$P_т = Э_т f V = \xi f^2 B_m^2 V, \tag{9.11}$$

где V — объем образца; ξ — коэффициент, пропорциональный удельной проводимости вещества и зависящий от геометрической формы и размеров поперечного сечения намагничиваемого образца.

С учетом (9.10) для мощности, обусловленной потерями на гистерезис, можно записать:

$$P_г = \eta B_m^n f V. \tag{9.12}$$

Поскольку величина $P_т$ зависит от второй степени частоты, а вели-

чина $P_в$ от первой степени, при высоких частотах учитывают в первую очередь величину $P_т$, т. е. потери на вихревые токи.

Вихревые токи всегда возникают в плоскости, расположенной перпендикулярно магнитному полю (рис. 9.15,*а*). Под действием переменного магнитного потока в любом цилиндрическом контуре, ориентированном вдоль оси сердечника, возникает э. д. с. самоиндукции, пропорциональная частоте изменения поля:

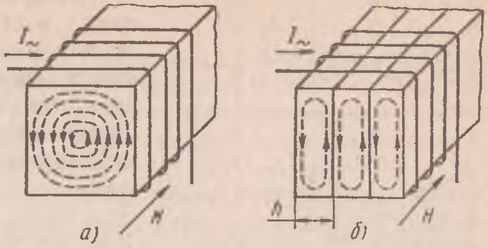


Рис. 9.15. Схема распределения вихревых токов в поперечном сечении ферромагнитного сердечника:

а — сплошной сердечник; *б* — сборный сердечник

$$U \sim E \sim fB_m.$$

По закону Джоуля — Ленца, активная мощность, выделяющаяся в контуре, определяется выражением

$$P_в = \gamma E^2 \sim \gamma f^2 B_m^2 ,$$

что соответствует эмпирической формуле (9.11).

Для уменьшения потерь на вихревые токи необходимо использовать магнитный материал с повышенным удельным сопротивлением, либо собирать сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга. В случае сборного сердечника плоскости листов должны быть направлены вдоль линий магнитной индукции, как показано на рис. 9.15,*б*. Мощность, расходуемая на вихревые токи в единице массы и выражаемая в Вт/кг, связана с толщиной листа h соотношением:

$$p_т = P_т/(Vd) = 1{,}64\ \gamma h^2 f^2 B_m^2/d,$$

где d — плотность материала.

Потери на магнитное последействие обусловлены отставанием магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля. Исследования показывают, что спад намагниченности ферромагнетиков после отключения внешнего поля происходит не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени — от долей миллисекунды, до нескольких минут. Время установления стабильного магнитного состояния существенно возрастает с понижением температуры. Одной из основных причин магнитного последействия является тепловая энергия, которая помогает слабо закрепленным доменным границам преодолевать энергетические препятствия (барьеры), мешающие их свободному смещению при изменении поля. Рассмотренное явление называют магнитной вязкостью. Физическая природа потерь на магнитное последействие во многом аналогична релаксационной поляризации диэлектриков.

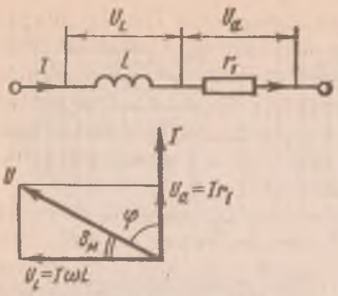


Рис. 9.16. Эквивалентная схема и векторная диаграмма индуктивной катушки с магнитным сердечником

Комплексная магнитная проницаемость и угол потерь. В слабых полях и на высоких частотах динамическая петля гистерезиса вследствие отставания индукции от напряженности поля имеет форму эллипса. Обозначив угол отставания через δ_μ, разложим магнитную индукцию на две составляющие: $B_{m1} = B_m \cos\delta_\mu$ и $B_{m2} = B_m \sin\delta_\mu$. Первая составляющая совпадает по фазе с напряженностью поля, а вторая — отстает от нее на угол $\pi/2$. Можно показать, что потери на перемагничивание обусловлены лишь составляющей B_{m2}. Физическую величину, определяемую отношением

$$\mu' = B_{m\,1}/(\mu_0 H_m),$$

называют *упругой магнитной проницаемостью**. В противоположность ей величину, равную

$$\mu'' = B_{m\,2}/(\mu_0 H_m),$$

называют *вязкой магнитной проницаемостью*.

Наиболее полно поведение ферромагнетиков в переменных полях описывает *комплексная магнитная проницаемость*:

$$\tilde{\mu} = \mu' - j\mu''.$$

Угол δ_μ принято называть *углом магнитных потерь*. Из изложенного следует, что

$$\operatorname{tg}\delta_\mu = \mu''/\mu'. \qquad (9.13)$$

Тангенс угла магнитных потерь можно выразить через параметры эквивалентной схемы. Для этого индуктивную катушку с сердечником из магнитного материала представим в виде последовательной цепочки из индуктивности L и активного сопротивления r_1, эквивалентного всем видам потерь на перемагничивание (рис. 9.16). Собственной емкостью и сопротивлением обмотки индуктивной катушки пренебрегаем. Из векторной диаграммы следует, что

$$\operatorname{tg}\delta_\mu = r_1/(\omega L).$$

С учетом этого активную мощность рассчитаем по формуле

$$\boxed{P_а = I^2\omega L \operatorname{tg}\delta_\mu}.$$

Величину, обратную $\operatorname{tg}\delta_\mu$, называют *добротностью* сердечника.

---

* Введенная ранее относительная магнитная проницаемость μ совпадает с μ'.

Поверхностный эффект. В соответствии с законом Ленца вихревые токи, индуцируемые в ферромагнетике, стремятся воспрепятствовать тем изменениям, которые их вызывают. Поэтому собственное магнитное поле вихревых токов всегда стремится ослабить изменение основного магнитного потока, т. е. вихревые токи оказывают *размагничивающее действие* на сердечник, что проявляется в уменьшении индукции и эффективной магнитной проницаемости.

Из картины распределения вихревых токов в поперечном сечении сердечника (рис. 9.15,*а*) вытекает, что размагничивающее действие вихревых токов неодинаково в различных частях сечения и наиболее резко выражено в центральных его частях, так как они охватываются наибольшим числом контуров вихревых токов. В центре сечения магнитодвижущая сила, обусловленная вихревыми токами, равна сумме магнитодвижущих сил, создаваемых всеми контурами вихревых токов, а на поверхности сердечника она равна нулю. Поэтому переменный магнитный поток неравномерно распределяется по сечению магнитопровода; магнитная индукция имеет наименьшее значение в центральных частях сечения, т. е. вихревые токи экранируют центральный объем сердечника от проникновения в него магнитного тока. *Вытеснение магнитного поля на поверхность* проявляется тем сильнее, чем больше частота его изменения, а также магнитная проницаемость и удельная проводимость намагничиваемой среды. В случае сильно выраженного поверхностного эффекта изменение магнитной индукции по сечению сердечника вдоль нормали z к его поверхности характеризуется уравнением

$$B_m \approx B_{m0} \exp\,(-z/\Delta),$$

где B_{m0} — магнитная индукция на поверхности сердечника; Δ — глубина проникновения электромагнитного поля в вещество, определяемая формулой (2.26) (например, для малоуглеродистой стали, имеющей $\mu \approx 1000$ и $\gamma \approx 10^7$ См/м глубина проникновения поля на частоте 50 Гц составляет 0,7 мм, а на частоте 10^6 Гц — лишь 0,005 мм).

Поскольку индукция неравномерно распределяется по сечению магнитопровода, для характеристики его свойств в переменных магнитных полях удобно ввести усредненную характеристику — *эффективную магнитную проницаемость* $\mu_{эф}$. Ее рассчитывают на основе представления об однородной намагниченности по всему сечению образца:

$$\mu_{эф} = \Phi/(\mu_0 S H),$$

где Φ — полный магнитный поток; S — площадь поперечного сечения магнитопровода; H — напряженность внешнего магнитного поля.

С ростом частоты пропорционально возрастает э. д. с. самоиндукции. Соответственно усиливается размагничивающее влияние вихревых токов, что приводит к уменьшению эффективной магнитной проницаемости ферромагнетика (рис. 9.17).

Затухание электромагнитной волны при ее распространении в проводящей среде полезно используется при создании электромагнитных экранов, которые служат для защиты электронных схем и электроизме-

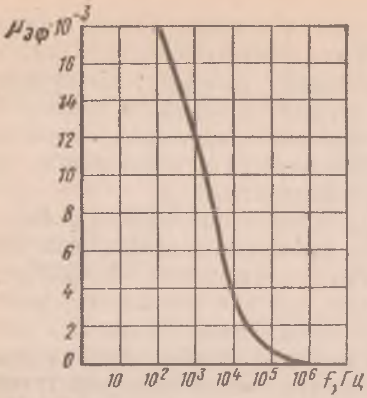


Рис. 9.17. Зависимость эффективной магнитной проницаемости пермаллоя от частоты в слабом поле ($H = 0{,}8$ А/м)

рительных приборов от внешних наводок, а также для защиты радиоэфира от помех, создаваемых генераторными устройствами.

Для эффективной защиты толщина стенок экрана должна превышать, по крайней мере, глубину проникновения Δ электромагнитного поля в вещество. На радиочастотах практически непроницаемыми являются экраны из хорошо проводящих металлов — меди, латуни и алюминия (см. § 2.6). Однако на низких частотах такие экраны неэффективны, поскольку необходимы очень толстые стенки (например, у меди на частоте 50 Гц $\Delta \approx 1$ см). В этих случаях лучше использовать экраны из ферромагнитных материалов, особенно из пермаллоя (см. § 10.2), обладающего весьма высокой магнитной проницаемостью.

§ 9.7. ОСОБЕННОСТИ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ

Строение ферримагнетиков. Ферримагнетики получили свое название от ферритов, под которыми понимают химические соединения окисла железа Fe_2O_3 с окислами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам.

Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой природного минерала *шпинели*. Химический состав ферритов-шпинелей отвечает формуле $MeFe_2O_4$, где под Me понимают какой-либо двухвалентный катион. На примере этих соединений рассмотрим наиболее характерные особенности магнитных свойств ферримагнетиков. Исследования показывают, что наличие или отсутствие магнитных свойств определяется кристаллической структурой материалов и, в частности, расположением ионов двухвалентных металлов и железа между ионами кислорода.

Элементарная ячейка шпинели представляет собой куб, в состав которого входит восемь структурных единиц типа $MeFe_2O_4$, т. е. 32 иона кислорода, 16 ионов трехвалентного железа и 8 ионов двухвалентного металла (рис. 9.18). Кислородные ионы расположены по принципу плотной кубической упаковки шаров. При этом возникают междоузлия двух типов: *тетраэдрические*, образованные окружением четырех ионов, и *октаэдрические*, образованные окружением шести ионов кислорода (рис. 9.19). В этих кислородных междоузлиях находятся катионы металлов. Всего в элементарной ячейке шпинели может быть заполнено 8 тетраэдрических промежутков (назовем их позициями ти-

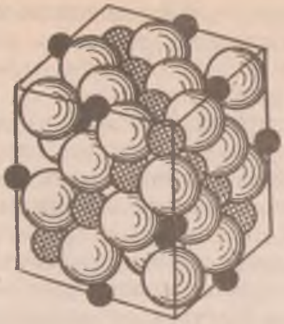


Рис. 9.18. Элементарная ячейка шпинели:

белые шарики — ионы кислорода; черные — катионы в тетраэдрических положениях; заштрихованные — катионы в октаэдрических положениях

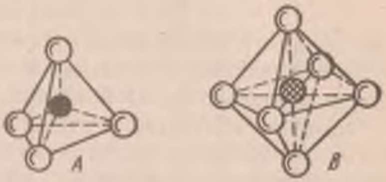


Рис. 9.19. Схематическое изображение кислородных междуузлий тетраэдрического (*A*) и октаэдрического (*B*) типа (в центре — металлический катион)

па А) и 16 октаэдрических мест (позиции типа В). Структуру, в которой все катионы двухвалентного металла занимают позиции типа А, а катионы трехвалентного железа распределяются в междуузлиях типа В, называют *нормальной шпинелью*. Учитывая такой характер распределения катионов по кислородным междуузлиям, формулу феррита со структурой нормальной шпинели можно представить в следующем виде:

$$\boxed{(Me^{2+})\left[\overrightarrow{Fe^{3+}}\ \ \overleftarrow{Fe^{3+}}\right]O_4} \qquad (9.14)$$

где в круглых скобках указаны ионы, занимающие позиции типа А, а в квадратных — ионы в позициях типа В. Стрелками условно показано направление магнитных моментов катионов. В структуре нормальной шпинели кристаллизуются ферриты цинка ($ZnFe_2O_4$) и кадмия ($CdFe_2O_4$). Как будет показано далее, ферриты со структурой нормальной шпинели немагнитны.

Чаще встречаются ферриты с иным характером распределения катионов по кислородным междуузлиям. Структура, в которой катионы Me^{2+} находятся в позициях типа В, а катионы трехвалентного железа поровну распределяются между позициями А и В, получила название обращенной шпинели. Формулу обращенной шпинели с учетом распределения катионов можно записать в виде

$$\boxed{(\overrightarrow{Fe^{3+}})\left[\overleftarrow{Me^{2+}}\ \ \overleftarrow{Fe^{3+}}\right]O_4} \qquad (9.15)$$

Структуру обращенной шпинели имеют ферриты никеля, кобальта, меди и некоторых других элементов.

Большинство реальных ферритов характеризуется некоторым промежуточным распределением катионов, когда и ионы Me^{2+}, и ионы трехвалентного железа Fe^{3+} занимают позиции того и другого типов.

Такие структуры называют *амфотерной шпинелью*. Промежуточному распределению катионов соответствует структурная формула

$$\boxed{(\overrightarrow{Me}^{2+}_{1-x}\ \overrightarrow{Fe}^{3+}_{x})\left[\overleftarrow{Me}^{2+}_{x}\ \overleftarrow{Fe}^{3+}_{2-x}\right]O_4} \qquad (9.16)$$

где параметр x характеризует степень обращенности шпинели. Структуре нормальной и обращенной шпинели отвечают значения x, равные, соответственно, нулю и единице.

Природа магнитного упорядочения. В ферритах магнитоактивные катионы находятся достаточно далеко друг от друга, поскольку разделены анионами кислорода, не обладающими магнитным моментом. Поэтому прямое обменное взаимодействие между катионами оказывается очень слабым или отсутствует вообще. Их электронные оболочки практически не перекрываются.

Согласно критерию ферромагнетизма (9.6) ферриты должны проявлять свойства либо парамагнетиков, либо ферромагнетиков с низкой точкой Кюри. Однако такой вывод противоречит эксперименту. От парамагнетиков ферриты отличаются нелинейными магнитными свойствами и высокой магнитной восприимчивостью, являющимися следствием их доменного строения, а по сравнению с ферромагнетиками ферриты имеют существенно меньшую индукцию насыщения.

Теоретическое объяснение особенностей магнитных свойств ферритов впервые было дано Л. Неелем. В соответствии с предложенной им теорией ферримагнетизма, получившей дальнейшее развитие в трудах многих советских и зарубежных ученых, в оксидных магнетиках решающую роль играет *косвенное обменное взаимодействие*, осуществляемое при участии кислородных ионов.

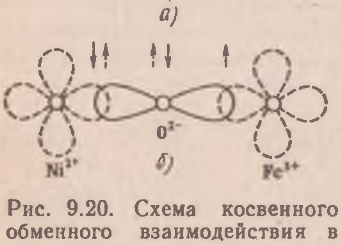


Рис. 9.20. Схема косвенного обменного взаимодействия в феррите никеля:

а — расположение спинов в наружных оболочках взаимодействующих ионов; *б* — перекрытие электронных оболочек ионов

Механизм косвенного обменного взаимодействия поясняет рис. 9.20,*а*. Внешняя $2p$-оболочка кислородного аниона O^{2-} полностью заполнена электронами, причем спиновые моменты попарно скомпенсированы. В то же время незаполненные $3d$-оболочки катионов никеля и железа имеют соответственно два и пять нескомпенсированных спинов. Предполагается, что в кристаллической решетке оксидного магнетика диамагнитный ион кислорода может возбуждаться и отдавать один из своих валентных электронов ближайшему катиону, например, катиону никеля Ni^{2+}, как показано на рис. 9.20,*а*. Принцип Паули требует, чтобы спин переходящего электрона был антипараллелен магнитному моменту катиона. Отдавая электрон, кислородный анион тоже приобретает магнитный момент и участвует в

обменном взаимодействии с другим соседним катионом, в данном случае — с катионом железа. Благодаря сильному перекрытию электронных оболочек ($a/d < 1,5$) это обменное взаимодействие носит *антиферромагнитный характер*. Конечным результатом такого сложного электронного процесса является антипараллельная ориентация магнитных моментов взаимодействующих катионов.

Энергия косвенного обменного взаимодействия зависит от расстояния между ионами и их пространственной координации. Обменное взаимодействие максимально, если три взаимодействующих иона находятся на одной прямой (рис. 9.20,*б*). Наоборот, обменное взаимодействие будет наиболее слабым, если ионы находятся в прямоугольной координации друг к другу. Такой эффект объясняется направленностью в распределении пространственной плотности электронного заряда ионов кислорода, которое имеет вид вытянутых *p*-орбиталей (т. е. гантелевидную форму).

В феррошпинелях можно различать обменные взаимодействия между катионами, находящимися в одинаковых и в различных кислородных междуузлиях, т. е. взаимодействия по типу А—О—А, В—О—В и А—О—В. Чтобы ответить на вопрос, какой из этих трех видов взаимодействий является главным, необходимо точно знать относительное расположение ионов в кристаллической решетке. Анализ структуры шпинели позволяет сделать вывод о том, что главным является взаимодействие по типу А—О—В, т. е. обменное взаимодействие между катионами, занимающими различные кислородные междуузлия, поскольку в этом случае обеспечивается наибольшее перекрытие электронных оболочек взаимодействующих ионов. Главное обменное взаимодействие определяет характер магнитного упорядочения в структуре оксидного магнетика. Можно считать, что катионы, находящиеся в эквивалентных положениях в структуре шпинели, образуют свою собственную подрешетку, в которой все ионы имеют одинаковое направление магнитного момента. Поэтому спонтанная намагниченность феррита-шпинели равна разности намагниченностей двух подрешеток [см. формулу (9.15)]:

$$\boxed{J_{мs} = J_{мB} - J_{мA}.} \qquad (9.17)$$

Из выражения (9.17) отчетливо видно, что *магнетизм ферритов проявляется как нескомпенсированный антиферромагнетизм.*

В ферритах цинка и кадмия, имеющих структуру нормальной шпинели, магнитный момент двухвалентных ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} равен нулю. По этой причине обменное взаимодействие типа А—О—В отсутствует и магнитное упорядочение обусловлено лишь взаимодействием В—О—В, т. е. взаимодействием между катионами железа, находящимися в одной подрешетке [(см. формулу (9.14)]. Поскольку взаимодействие В—О—В также отрицательно, то магнитные моменты катионов Fe^{3+} ориентируются антипараллельно друг другу. В результате происходит полная компенсация магнитных моментов отдельных ионов, суммарная намагниченность равна нулю, вещество обладает свойствами антиферромагнетика.

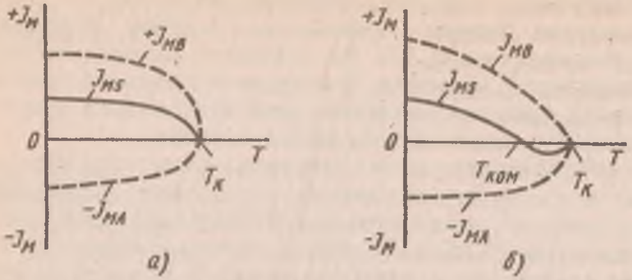


Рис. 9.21. Возможные зависимости намагниченности насыщения J_{Ms} ферритов-шпинелей от температуры:

а — феррит не имеет точки компенсации; *б* — феррит обладает точкой компенсации намагниченности

Влияние температуры на магнитную упорядоченность. Специфика магнитного упорядочения в ферритах накладывает отпечаток на характер температурной зависимости намагниченности насыщения. При нагревании ферримагнетика за счет усиливающегося теплового движения ослабляется ориентирующее влияние сил обменного взаимодействия на магнитные моменты катионов, что приводит к уменьшению намагниченности каждой из подрешеток (A и B). В зависимости от характера температурного спада намагниченностей отдельных подрешеток результирующая кривая $J_{Ms}(T)$ для разных материалов может принципиально различаться. Два варианта этих зависимостей показаны на рис. 9.21. У большинства ферритов, как и у ферромагнетиков, намагниченность насыщения J_{Ms} монотонно уменьшается при нагревании и обращается в нуль при температуре перехода в парамагнитное состояние, когда полностью исчезает магнитная упорядоченность (рис. 9.21, *а*). Температуру такого перехода называют точкой Нееля, или антиферромагнитной точкой Кюри.

Наряду с этим у некоторых ферритов разностная намагниченность J_{Ms} двух подрешеток может обращаться в нуль при температуре ниже точки Кюри (рис. 9.21, *б*). Таким образом объясняется появление *точки компенсации* $T_{ком}$. При температуре $T_{ком}$ феррит превращается в антиферромагнетик, а при дальнейшем нагревании у него вновь появляется отличная от нуля спонтанная намагниченность.

Простейшая модель антиферромагнетиков и ферримагнетиков с двумя подрешетками с противоположными направлениями магнитных моментов пригодна лишь для простейших структур. В более сложных случаях удовлетворительное объяснение свойств материалов удается получить лишь при использовании представлений о большем числе магнитных подрешеток. В качестве примера рассмотрим ферриты со структурой *граната*. Их состав соответствует химической формуле $Me_3Fe_5O_{12}$, где под Me понимают трехвалентный ион иттрия или редкоземельного элемента. В структуре граната наряду с тетраэдрическими и октаэдрическими кислородными междоузлиями имеется еще третий тип междоузлий — *додекаэдрические*, которые образованы окружением восьми кислородных ионов. В этих наиболее вместитель-

ных междуузлиях находятся ионы редкоземельного элемента. Распределение ионов по междуузлиям можно охарактеризовать следующей структурной формулой:

$$\left\{\overrightarrow{Me}_3^{3+}\right\}\left[\overrightarrow{Fe}_2^{3+}\right]\left(\overleftarrow{Fe}_3^{3+}\right)O_{12}$$
$$\quad C \qquad B \qquad A$$

где фигурными скобками обозначены додекаэдрические позиции ионов, квадратными — октаэдрические и круглыми — тетраэдрические промежутки. Между катионами имеет место косвенное отрицательное обменное взаимодействие, причем наиболее сильным является взаимодействие по типу A—O—B. Суммарная намагниченность феррогранатов определяется выражением:

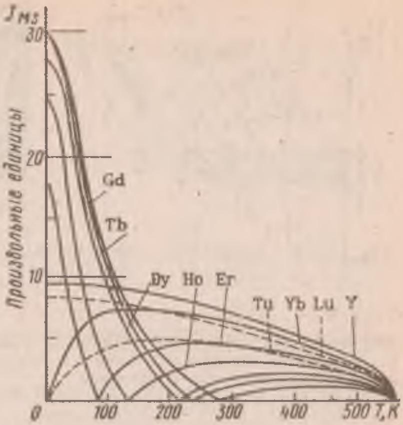


Рис. 9.22. Температурные зависимости намагниченности насыщения феррогранатов иттрия и различных редкоземельных элементов

$$J_{Ms} = J_{MA} - J_{MB} - J_{MC}.$$

Температурные зависимости намагниченности насыщения для ряда ферритов-гранатов показаны на рис. 9.22. Как видно из рисунка, большинство феррогранатов обладает точкой компенсации, в которой магнитный момент ионов Fe^{3+} в тетраэдрической подрешетке уравновешивается встречным магнитным моментом, создаваемым ионами Me^{3+} в додекаэдрической подрешетке и ионами Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке. На рис. 9.22 не учитывается изменение направления спонтанной намагниченности доменов при переходе через точку компенсации (см. рис. 9.21), поскольку это изменение никак не отражается на макроскопических свойствах вещества.

Поскольку взаимодействие типа C—O—A является относительно слабым, намагниченность C-подрешетки быстро уменьшается при нагревании, и при повышенных температурах магнитные свойства феррогранатов в основном определяются более сильным A—O—B взаимодействием между катионами железа Fe^{3+}, находящимися в различных междуузлиях. Энергия такого взаимодействия во всех феррогранатах приблизительно одинакова. Поэтому различные феррогранаты обладают весьма близкими точками Кюри (550—570 K). К этому следует добавить, что ионы иттрия Y^{3+} и лютеция Lu^{3+} не имеют магнитного момента, чем объясняется отсутствие точки компенсации в температурной зависимости намагниченности насыщения ферритов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Lu_3Fe_5O_{12}$ (рис. 9.22).

Экспериментальные исследования ферритов с помощью дифракции нейтронов подтверждают наличие антипараллельной ориентации спиновых моментов у катионов, находящихся в различных подрешетках.

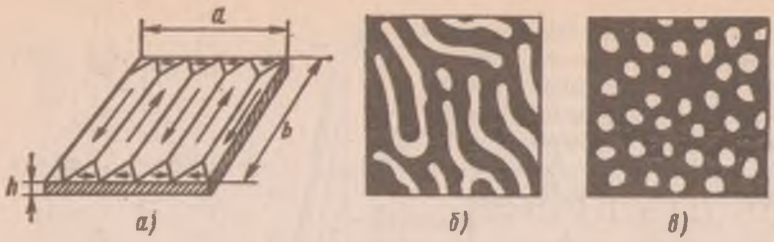


Рис. 9.23. Доменные структуры в тонких магнитных пленках

§ 9.8. ДОМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В ТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ

Особенностью тонких пленок является то, что при малой толщине их ($h << a, b$) направление легкого намагничивания оказывается расположенным в плоскости пленки. Образуются плоские домены, показанные на рис. 9.23, *а*. Для очень тонких пленок характерна однодоменная структура, для пленок толщиной свыше 10^{-3}—10^{-2} мм (у различных веществ) — многодоменная, состоящая из длинных узких доменов (шириной от долей микрометров до нескольких микрометров), намагниченных в противоположных направлениях. Под воздействием внешнего поля вся система полос может перемещаться и поворачиваться, и ее используют как управляемую дифракционную решетку для света и ближайшего диапазона волн электромагнитного спектра.

Особый интерес представляют монокристаллические пленки некоторых *ферритов с одноосной магнитной анизотропией*, под которыми понимают материалы, имеющие лишь одну ось легкого намагничивания. Если плоскость пленки перпендикулярна оси легкого намагничивания, то в отсутствие внешнего поля пленка обладает лабиринтной доменной структурой, т. е. вследствие одноосной анизотропии образуются домены с противоположным направлением спонтанной намагниченности (светлые и темные места на рис. 9.23, *б*). Внешнее поле, перпендикулярное плоскости пленки, изменяет геометрию доменной структуры. По мере увеличения напряженности поля сначала происходит разрыв лабиринтной структуры, домены принимают форму гантелей, а затем образуются устойчивые *цилиндрические магнитные домены* (ЦМД), или «магнитные пузырьки» (рис. 9.23, *в*). При дальнейшем увеличении напряженности поля диаметр ЦМД постепенно уменьшается и при некотором значении H вся пленка намагничивается однородно, т. е. цилиндрические домены исчезают.

Впервые ЦМД были обнаружены в *ортоферритах*, обладающих орторомбической структурой (искаженной структурой типа перовскита) и имеющих химический состав $MeFeO_3$, где Me — трехвалентный ион иттрия или редкоземельного элемента. В дальнейшем устойчивые цилиндрические магнитные домены были получены в ферритах со структурой граната, гексаферритах и некоторых металлических магнитных пленках.

Феррогранаты вследствие кубической симметрии многоосны в магнитном отношении и не должны образовывать ЦМД. Однако при получении пленок в этих материалах может наводиться одноосная магнитная анизотропия за счет упругих напряжений, вызываемых, например, несоответствием периодов решетки подложки и пленки. Линейные размеры ЦМД в ортоферритах составляют десятки или даже сотни микрометров, а в пленках феррогранатов — единицы микрометров.

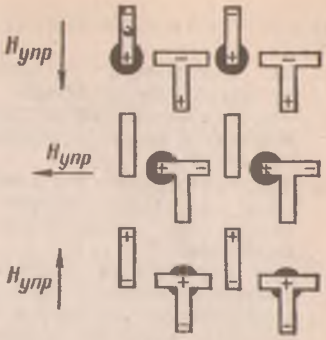


Рис. 9.24. Управление перемещением ЦМД с помощью пермаллоевых аппликаций

Цилиндрические магнитные домены, управляемые внешним полем и существующие в определенном интервале H, представляют большой интерес при создании логических и запоминающих устройств. При этом значению «1» соответствует наличие домена в определенной точке информационной среды, а значению «0» — его отсутствие. Если в плоскости пленки создать неоднородное магнитное поле, то можно наблюдать перемещение ЦМД под действием этого поля. Высокой подвижностью доменных границ характеризуются ортоферриты $[\mu_г = v_г/H = 10^{-2} \div 10^{-1}$ м²/(А·с)].

В настоящее время разработаны способы, позволяющие генерировать домены, управлять их перемещением, фиксировать их наличие или отсутствие в заданной точке (т. е. считывать информацию). Управление дискретным перемещением ЦМД в заданном направлении осуществляется с помощью магнитостатических ловушек. Распространенным способом создания таких ловушек является нанесение пермаллоевых аппликаций определенной конфигурации на поверхность ферритовой пленки (рис. 9.24). Изменяя направление управляющего поля, действующего в плоскости пленки, можно изменять полярность магнитных зарядов на элементах аппликации. На рис. 9.24 полярность полюсов условно обозначена символами «+» и «—»; предполагается, что цилиндрические домены выходят на поверхность пленки своими отрицательными полюсами, т. е. притягиваются к положительным магнитным зарядам на элементах аппликаций. При коммутации поля $H_{упр}$ происходит переход ЦМД с одной аппликации на другую.

Считывание информации может быть осуществлено, например, с помощью датчиков Холла или магниторезисторов. В холловском датчике индуцируется э. д. с. под действием магнитного поля домена, а в магниторезисторах используется эффект изменения электрического сопротивления материала в магнитном поле.

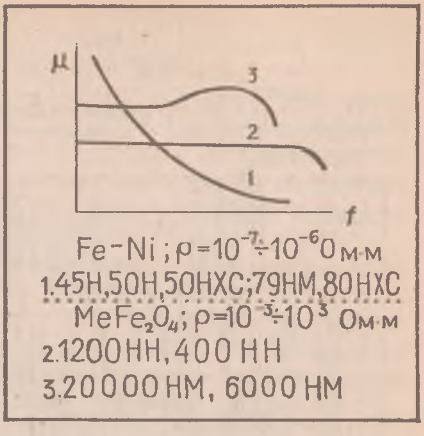
Устройства на ЦМД характеризуются большой информационной емкостью и малой потребляемой мощностью.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как классифицируют вещества по магнитным свойствам?
2. Чем отличается обменное взаимодействие в ферро- и антиферромагнетиках?
3. Могут ли обладать ферромагнитными свойствами сплавы, состоящие из неферромагнитных элементов?
4. Чем обусловлены направления намагниченностей в доменах и расположение их границ в отсутствие внешнего магнитного поля?
5. Что понимают под энергией естественной магнитной кристаллографической анизотропии?
6. Какие процессы происходят в ферромагнетике при его намагничивании внешним полем? Что называют основной кривой намагничивания магнитного материала?
7. Как изменяется статическая магнитная проницаемость ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля?
8. В чем заключается явление магнитострикции? Какое влияние оно оказывает на процесс намагничивания ферромагнетика?
9. Как изменяется индукция насыщения ферромагнетика при увеличении температуры?
10. Чем объяснить различный характер температурных зависимостей магнитных проницаемостей, измеренных в слабых и сильных магнитных полях?
11. Каковы причины появления магнитных потерь при циклическом перемагничивании ферромагнетиков? Какие способы уменьшения магнитных потерь Вам известны?
12. Почему переменный магнитный поток неравномерно распределяется по сечению сплошного магнитопровода? Как это сказывается на значении эффективной магнитной проницаемости сердечника?
13. Какие материалы называются ферритами? Каково распределение катионов по узлам кристаллической решетки в ферритах со структурой нормальной и обращенной шпинели?
14. Какова природа магнитного упорядочения в ферритах?
15. Что такое точка компенсации и в каких материалах она наблюдается?
16. В каких магнитных материалах и при каких условиях можно получить цилиндрические магнитные домены (ЦМД)? На чем основано применение ЦМД в вычислительной технике?

10

Магнитные материалы



В качестве магнитомягких материалов широко применяют железоникелевые сплавы типа пермаллой и твердые растворы ферритов-шпинелей. Из-за малого удельного сопротивления в пермаллоях сильно сказывается размагничивающее влияние вихревых токов. Это проявляется в снижении магнитной проницаемости с ростом частоты. В ферритах, благодаря повышенному удельному сопротивлению, вихревые токи не играют решающей роли. Спад магнитной проницаемости ферритов в диапазоне радиочастот обусловлен релаксационными или резонансными явлениями.

§ 10.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Применяемые в электронной технике магнитные материалы подразделяют на две основные группы: магнитомягкие и магнитотвердые. В отдельную группу выделяют материалы специализированного назначения.

К *магнитомягким* относят магнитные материалы с малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Они обладают способностью намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях, характеризуются узкой петлей гистерезиса и малыми потерями на перемагничивание. Магнитомягкие материалы используются в основном в качестве различных магнитопроводов: сердечников дросселей, трансформаторов, электромагнитов, магнитных систем электроизмерительных приборов и т. п.

К *магнитотвердым* относят материалы с большой коэрцитивной силой H_c. Они перемагничиваются лишь в очень сильных магнитных полях и служат в основном для изготовления постоянных магнитов.

Условно магнитомягкими считают материалы, у которых $H_c <$ < 800 А/м, а магнитотвердыми — с $H_c > 4$ кА/м. Необходимо, однако, отметить, что у лучших магнитомягких материалов коэрцитивная сила может составлять менее 1 А/м, а в лучших магнитотвердых материалах ее значение превышает 500 кА/м.

По масштабам применения в электронной технике среди материалов *специализированного назначения* следует выделить материалы с

Рис. 10.1. Классификация магнитных материалов

прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), ферриты для устройств сверхвысокочастотного диапазона и магнитострикционные материалы.

Внутри каждой группы деление магнитных материалов по родам и видам отражает различия в их строении и химическом составе, учитывает технологические особенности и некоторые специфические свойства. Детальная классификация магнитных материалов, положенная в основу их изучения, дана на рис. 10.1.

§ 10.2. МАГНИТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ И НИЗКОЧАСТОТНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Основные требования к материалам. Помимо высокой магнитной проницаемости и малой коэрцитивной силы магнитомягкие материалы должны обладать большой индукцией насыщения, т. е. пропускать максимальный магнитный поток через заданную площадь поперечного сечения магнитопровода. Выполнение этого требования позволяет уменьшить габаритные размеры и массу магнитной системы.

Магнитный материал, используемый в переменных полях, должен иметь возможно меньшие потери на перемагничивание, которые складываются в основном из потерь на гистерезис и вихревые токи.

Для уменьшения потерь на вихревые токи в трансформаторах выбирают магнитомягкие материалы с повышенным удельным сопротивлением. Обычно магнитопроводы собирают из отдельных изолированных друг от друга тонких листов. Широкое применение получили ленточные сердечники, навиваемые из тонкой ленты с межвитковой изоля-

цией из диэлектрического лака. К листовым и ленточным материалам предъявляется требование высокой пластичности, благодаря которой облегчается процесс изготовления изделий из них.

Важным требованием к магнитомягким материалам является обеспечение стабильности их свойств как во времени, так и по отношению к внешним воздействиям, таким, как температура и механические напряжения. Из всех магнитных характеристик наибольшим изменениям в процессе эксплуатации материала подвержены магнитная проницаемость (особенно в слабых полях) и коэрцитивная сила.

Железо и низкоуглеродистые стали. Основным компонентом большинства магнитных материалов является железо. Само по себе железо в элементарном виде представляет собой типичный магнитомягкий материал, магнитные свойства которого существенно зависят от содержания примесей. Среди элементарных ферромагнетиков железо обладает наибольшей индукцией насыщения (около 2,2 Тл).

Особо чистое железо (электролитическое, карбонильное), содержащее малое количество примесей (менее 0,05%), получают двумя сложными способами.

Электролитическое железо изготавливают путем электролиза раствора сернокислого или хлористого железа, причем анодом служит чистое железо, а катодом — пластина мягкой стали. Осажденное на катоде железо (толщина слоя 4—6 мм) после тщательной промывки снимают и измельчают в порошок в шаровых мельницах; подвергают вакуумному отжигу или переплавляют в вакууме.

Карбонильное железо получают посредством термического разложения пентакарбонила железа согласно уравнению

$$Fe(CO)_5 = Fe + 5CO$$

Пентакарбонил железа представляет собой продукт воздействия окиси углерода на железо при температуре около 200°С и давлении примерно 15 МПа. Карбонильное железо имеет вид тонкого порошка, что делает его удобным для изготовления прессованных магнитных сердечников (см. § 10.3). В карбонильном железе отсутствуют кремний, фосфор и сера, но содержится углерод.

Магнитные свойства различных видов чистого железа приведены в табл. 10.1. Примеси относительно слабо влияют на магнитные свойства железа, если их концентрация ниже предела растворимости. Низким пределом растворимости в железе обладают углерод, кислород, азот и сера. Соответственно, эти примеси оказываются и наиболее вредными. При охлаждении металла после термообработки такие примеси из-за ограниченной растворимости выделяются в виде микровключений побочных фаз, которые затрудняют смещение доменных границ в слабом магнитном поле.

Свойства железа зависят не только от содержания примесей, но и от структуры материала, размера зерен, наличия механических напряжений. Из табл. 10.1 видно, что магнитные свойства даже лучших промышленных разновидностей железа далеки от того, чего можно добиться, используя современные технологические методы получения чистых и однородных по руктуре металлов.

Таблица 10.1. **Некоторые свойства магнитомягких ферромагнитных материалов**

Материал	Магнитная проницаемость		Коэрцитивная сила, А/м	Индукция насыщения, Тл	Удельное сопротивление, мкОм·м
	начальная	аксимальная			
Технически чистое железо	250—400	3500—4500	50—100	2,18	0,1
Электролитическое железо	600	15000	30	2,18	0,1
Карбонильное железо	2000—3000	20 000—21 500	6,4	2,18	0,1
Монокристалл чистейшего железа	>20000	1 430 000	0,8	—	0,097
Электротехническая сталь	200—600	3000—8000	10—65	1,95—2,02	0,25—0,6
Низконикелевый пермаллой	1500—4000	15 000—60 000	5—32	1,0—1,6	0,45—0,9
Высоконикелевые пермаллои	7000—100 000	50 000—300 000	0,65—5	0,65—1,05	0,16—0,85
Супермаллой 79% Ni, 5% Mo, 15% Fe, 0,5% Mn	100 000	До 1 500 000	0,3	0,8	0,6

Технически чистое железо обычно содержит небольшое количество примесей углерода, серы, марганца, кремния и других элементов, ухудшающих его магнитные свойства. Вследствие сравнительно низкого удельного сопротивления технически чистое железо используют довольно редко, в основном для изготовления магнитопроводов постоянного магнитного потока.

Обычное технически чистое железо изготавливают рафинированием чугуна в мартеновских печах или в конверторах; оно имеет суммарное содержание примесей 0,08—0,1%.

Кремнистая электротехническая сталь (по ГОСТу электротехническая тонколистовая) является основным магнитомягким материалом массового потребления. Введением в состав этой стали кремния достигается повышение удельного сопротивления, что вызывает снижение потерь на вихревые токи. Кроме того, наличие в стали кремния способствует выделению углерода в виде графита, а также почти полному раскислению стали за счет химического связывания кислорода в SiO_2. Последний в виде шлака выделяется из расплава. В результате легирование кремнием приводит к увеличению $\mu_н$ и μ_{max}, уменьшению H_c и снижению потерь на гистерезис. Положительное влияние кремния на магнитную проницаемость стали обусловлено также уменьшением констант магнитной анизотропии и магнитострикции. У стали с содержанием кремния 6,8% константа магнитной анизотропии K_1 [см. выражение (9.7)] в три раза меньше, чем у чистого железа,

а значение магнитострикции практически равно нулю. При таком содержании кремния сталь обладает наибольшей магнитной проницаемостью. Однако промышленные марки электротехнической стали содержат не более 5% Si. Это объясняется тем, что кремний ухудшает механические свойства стали, придает ей хрупкость и ломкость. Такая сталь непригодна для штамповки. Кроме того, при введении кремния несколько уменьшается индукция насыщения (примерно 0,05 Тл на 1% Si), так как кремний является немагнитным компонентом. Одновременно наблюдается понижение точки Кюри; например, у стали, содержащей 4% Si, $T_K = 740$°С против 769° С для чистого железа. Вместе с тем легирование кремнием повышает стабильность магнитных свойств стали во времени.

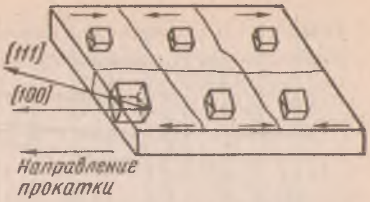


Рис. 10.2. Схема ориентации зерен в холоднокатаной кремнистой стали

Кремнистая сталь обладает магнитной анизотропией, подобной анизотропии чистого железа, т. е. направление легкого намагничивания совпадает с кристаллографическим направлением [100], а наиболее трудное намагничивание совпадает с пространственной диагональю [111] кубической элементарной ячейки. Свойства стали значительно улучшаются за счет образования магнитной текстуры при холодной прокатке и последующего отжига в водороде.

При холодной прокатке происходит сильное обжатие материала; возникающие деформации вызывают преимущественную ориентацию кристаллических зерен. Отжиг при температуре 900—1000°С не только снимает внутренние механические напряжения, но и сопровождается интенсивной рекристаллизацией (укрупнением зерен), в результате которой кристаллические зерна осями легкого намагничивания ориентируются вдоль направления проката, как показано на рис. 10.2. Получается так называемая *ребровая текстура*. При этом кристаллографические плоскости типа (110) большинства кристаллических зерен располагаются параллельно плоскости прокатки. *Текстурованная сталь* анизотропна по свойствам: вдоль направления прокатки наблюдается существенно более высокая магнитная проницаемость и меньшие потери на гистерезис. Объясняется это тем, что намагничивание вдоль направления прокатки осуществляется в основном за счет смещения доменных границ. Вращение магнитных моментов, затрудняющее намагничивание, выражено очень слабо. На рис. 10.3 показаны кривые намагничивания текстурованной стали под различными углами относительно направления прокатки. Наихудшие свойства наблюдаются при намагничивании под углом 55° к направлению прокатки. Из рис. 10.2 видно, что в случае ребровой текстуры угол 55° соответствует направлению наиболее трудного намагничивания.

Эффективное использование текстурованных сталей возможно лишь при такой конструкции магнитопровода, при которой магнитный поток

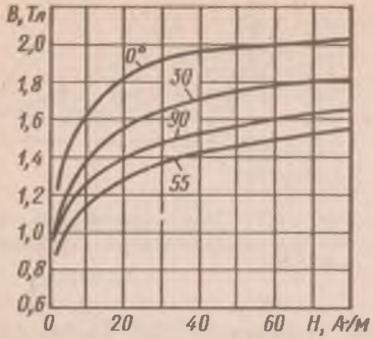


Рис. 10.3. Кривые намагничивания холоднокатаной кремнистой стали (3% Si) под различными углами к направлению прокатки

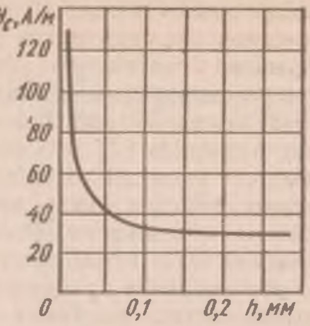


Рис. 10.4. Зависимость коэрцитивной силы от толщины листов для электротехнической стали (3% Si) при 20°С

целиком проходит вдоль направления легкого намагничивания. Легче всего это условие выполняется при использовании ленточных сердечников.

Сталь выпускается в виде рулонов, листов и резаной ленты. Она может быть без электроизоляционного покрытия или иметь его. Толщина листов стали 0,05—1 мм. Сталь различных классов предназначается для изготовления магнитных цепей аппаратов, трансформаторов, приборов, электрических машин. Применение ленточных сердечников из текстурованной стали в силовых трансформаторах позволяет уменьшить их массу и габаритные размеры на 20—25%, а в радиотрансформаторах — на 40%.

Листы тонкого проката предназначены в основном для использования в полях повышенной частоты (до 1 кГц). С уменьшением толщины листов уменьшаются потери на вихревые токи. Однако в очень тонких листах наблюдается резкое возрастание коэрцитивной силы (рис. 10.4); соответственно увеличиваются и потери на гистерезис.

Значения магнитных параметров и удельного сопротивления для электротехнической стали различных марок в обобщенном виде представлены в табл. 10.1. Использование листовых и ленточных сердечников из электротехнической стали на частотах выше 1 кГц возможно лишь при существенном ограничении магнитной индукции, так, чтобы суммарные потери не превышали допустимого предела. По условиям нагрева и теплоотвода предельно допустимыми принято считать удельные потери 20 Вт/кг.

Низкокоэрцитивные сплавы. П е р м а л л о и — железоникелевые сплавы, обладающие весьма большой магнитной проницаемостью в области слабых полей и очень маленькой коэрцитивной силой. Пермаллои подразделяют на высоко- и низконикелевые. Высоконикелевые пермаллои содержат 72—80% никеля, а низконикелевые — 40—50% никеля.

Изменение основных магнитных свойств и удельного сопротивления нелегированных пермаллоев в зависимости от состава сплава по-

казано на рис. 10.5. Наибольшая начальная и максимальная магнитная проницаемость получается у сплава, содержащего 78,5% Ni. Очень легкое намагничивание этого сплава в слабых полях объясняют практическим отсутствием у него магнитной анизотропии и явления магнитострикции. Вследствие слабой анизотропии облегчается поворот магнитных моментов из направления легкого намагничивания в направление поля, а благодаря отсутствию магнитострикции при намагничивании не возникает механических напряжений, затрудняющих смещение доменных границ под действием слабого поля.

Магнитные свойства пермаллоев очень чувствительны к внешним механическим напряжениям, зависят от химического состава и наличия инородных примесей в сплаве, а также очень резко изменяются в зависимости от режимов термообработки материала (температуры, скорости нагрева и охлаждения, окружающей среды и т. д.). Термическая обработка высоконикелевых пермаллоев сложнее, чем низконикелевых.

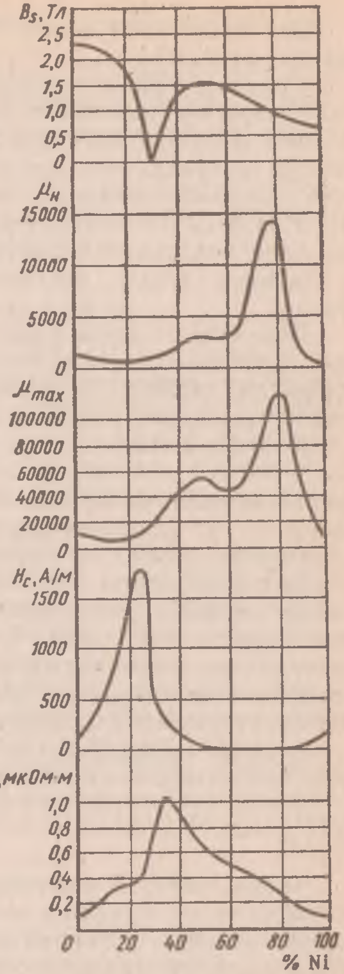


Рис. 10.5. Зависимости магнитных свойств и удельного сопротивления сплавов железо — никель от содержания никеля

Из рис. 10.5 можно заключить, что индукция насыщения высоконикелевых пермаллоев почти в два раза ниже, чем у электротехнической стали, и в полтора раза ниже, чем у низконикелевых пермаллоев. Магнитные проницаемости высоконикелевых пермаллоев в несколько раз выше, чем у низконикелевых, и намного превосходит проницаемости электротехнических сталей. Удельное сопротивление высоконикелевых пермаллоев почти в три раза меньше, чем у низконикелевых, поэтому при повышенных частотах предпочтительнее использовать низконикелевые пермаллои. Кроме того, магнитная проницаемость пермаллоев сильно снижается с увеличением частоты (см. рис. 9.17), причем тем резче, чем больше ее первоначальное значение. Это объясняется возникновением в материале заметных вихревых токов из-за небольшого удельного сопротивления. Стоимость пермаллоев определяется содержанием в их составе никеля.

Для придания сплавам необходимых свойств в состав пермаллоев вводят ряд добавок.

Молибден и хром повышают удельное сопротивление и начальную магнитную проницаемость пермаллоев и уменьшают чувствительность к механическим деформациям. Однако одновременно с этим снижается индукция насыщения. Медь увеличивает постоянство μ в узких интервалах напряженности магнитного поля, повышает температурную стабильность и удельное сопротивление, а также делает сплавы легко поддающимися механической обработке. Кремний и марганец в основном только увеличивают удельное сопротивление пермаллоев.

Диапазон изменения магнитных свойств и удельного сопротивления промышленных марок пермаллоев указан в табл. 10.1. Вследствие различия свойств низконикелевые и высоконикелевые пермаллои имеют несколько различные применения.

Низконикелевые сплавы 45Н и 50Н применяют для изготовления сердечников малогабаритных силовых трансформаторов, дросселей, реле и деталей магнитных цепей, работающих при повышенных индукциях без подмагничивания или с небольшим подмагничиванием.

Из сплава 50НХС выполняют сердечники импульсных трансформаторов и аппаратуры связи звуковых и высоких частот в режиме без подмагничивания или с небольшим подмагничиванием. Высоконикелевые сплавы 79НМ, 80НХС, 76НХД используют для изготовления сердечников малогабаритных трансформаторов, реле и магнитных экранов, при толщине 0,02 мм — сердечников импульсных трансформаторов, магнитных усилителей и бесконтактных реле.

В марках пермаллоев буква Н означает никель, К — кобальт, М — марганец, Х — хром, С — кремний (силициум), Д — медь; дополнительная буква У — сплав с улучшенными свойствами, П — с прямоугольной петлей гистерезиса (марки П рассмотрены в § 10.4). Цифра в марке указывает процентное содержание никеля.

Кроме наиболее освоенных в промышленном производстве марок пермаллоев представляет интерес сплав, получивший название супермаллой с очень высокими магнитными свойствами в слабых полях. Сведения о его составе и свойствах для сравнения приведены также в табл. 10.1.

Сильная зависимость магнитных свойств пермаллоя от механических напряжений вынуждает принимать специальные меры защиты сердечников, поскольку механические нагрузки неизбежно возникают даже при наложении токовых обмоток. Обычно кольцеобразные ленточные сердечники из пермаллоя помещают в немагнитные защитные каркасы из пластмассы или алюминия. В целях амортизации динамических нагрузок свободное пространство между каркасом и сердечником заполняют каким-либо эластичным веществом.

А л ь с и ф е р ы — тройные сплавы железа с кремнием и алюминием. Оптимальный состав альсифера: 9,5% Si, 5,6% Al, остальное — Fe. Такой сплав отличается твердостью и хрупкостью, но может быть изготовлен в виде фасонных отливок.

Свойства альсифера: $\mu_н = 35400$; $\mu_{max} = 117000$; $H_c = 1{,}8$ А/м;

$\rho = 0{,}8$ мкОм·м, т. е. не уступают свойствам высоконикелевых пермаллоев.

Изделия из альсифера — магнитные экраны, корпусы приборов и т. п. — изготавливают методом литья с толщиной стенок не менее 2—3 мм ввиду хрупкости сплава. Эта особенность ограничивает применение данного материала.

Благодаря хрупкости альсифера его можно размалывать в порошок и использовать наряду с карбонильным железом для изготовления высокочастотных прессованных сердечников.

§ 10.3. МАГНИТОМЯГКИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под высокочастотными магнитомягкими материалами понимают вещества, которые должны выполнять функции магнетиков при частотах свыше нескольких сотен или тысяч герц. По частотному диапазону применения их в свою очередь можно подразделить на материалы для звуковых, ультразвуковых и низких радиочастот, для высоких радиочастот и для СВЧ. Ввиду особых свойств материалы для СВЧ будут рассмотрены в § 10.4.

По физической природе и строению высокочастотные магнитомягкие материалы подразделяют на *магнитоэлектрики* и *ферриты*. Кроме того, при звуковых, ультразвуковых и низких радиочастотах можно использовать тонколистовые рулонные холоднокатаные электротехнические стали и пермаллои. Толщина сталей достигает 30—25 мкм, а пермаллой, как механически более мягкий сплав, может быть получен толщиной до 3—2 мкм. Основные магнитные свойства таких тонких материалов близки к свойствам материалов больших толщин, однако они имеют несколько повышенную коэрцитивную силу и высокую стоимость, а технология сборки магнитных цепей из них весьма сложна.

Ферриты

Как отмечалось в § 9.7, ферриты представляют собой оксидные магнитные материалы, у которых спонтанная намагниченность доменов обусловлена нескомпенсированным антиферромагнетизмом.

Большое удельное сопротивление ρ, превышающее ρ железа в 10^3—10^{13} раз, а следовательно, и относительно незначительные потери энергии в области повышенных и высоких частот наряду с достаточно высокими магнитными свойствами обеспечивают ферритам широкое применение в радиоэлектронике.

Получение ферритов. Ферриты получают в виде керамики и монокристаллов. Благодаря невысокой стоимости и относительной простоте технологического цикла керамические материалы занимают ведущее место среди высокочастотных магнетиков.

При изготовлении *ферритовой керамики* в качестве исходного сырья наиболее часто используют окислы соответствующих металлов. Общая технологическая схема производства ферритов во многом аналогична схеме производства радиокерамики. Однако при получении

материалов с заданными магнитными свойствами предъявляются более жесткие требования к исходному сырью в отношении его химической чистоты, степени дисперсности и химической активности. В отличие от электрорадиокерамики ферритовая керамика совершенно не содержит стекловидной фазы; все процессы массопереноса при синтезе соединения и спекания изделий происходят лишь за счет диффузии в твердой фазе.

Исходные окислы подвергают тщательному измельчению и перемешиванию в шаровых или вибрационных мельницах тонкого помола, а затем после брикетирования или гранулирования массы осуществляют предварительный обжиг с целью ферритизации продукта, т. е. образования феррита из окислов. Ферритизованный продукт вновь измельчают и полученный таким образом ферритовый порошок идет на формовку изделий. Предварительно его пластифицируют, причем в качестве пластификатора обычно используют водный раствор поливинилового спирта.

Формование изделий наиболее часто осуществляют методом прессования в стальных пресс-формах. Высокой производительностью формовки отличается также метод горячего литья под давлением. В этом случае в качестве пластифицирующего и связующего веществ применяют парафин.

Отформованные изделия подвергают спеканию при температуре 1100—1400°С в контролируемой газовой среде. Контроль за составом газовой среды особенно необходим на стадии охлаждения, чтобы предотвратить выделение побочных фаз. Наибольшей чувствительностью к изменению давления кислорода характеризуются ферриты марганца и твердые растворы на их основе. В процессе спекания завершаются химические реакции в твердой фазе, устраняется пористость, фиксируется форма изделий. За счет процесса рекристаллизации материал приобретает определенную зеренную структуру, которая существенно влияет на магнитные свойства керамики.

Ферриты являются твердыми и хрупкими материалами, не позволяющими производить обработку резанием и допускающими только шлифовку и полировку. Для этих видов механической обработки широко используют порошки карбида кремния и абразивные инструменты из синтетических алмазов.

Высокопроницаемые ферриты. В качестве магнитомягких материалов наиболее широко применяют никель-цинковые и марганец-цинковые ферриты. Они кристаллизуются в структуре шпинели и представляют собой твердые растворы замещения, образованные двумя простыми ферритами, один из которых ($NiFe_2O_4$ или $MnFe_2O_4$) является ферримагнетиком, а другой ($ZnFe_2O_4$) — немагнитен. Основные закономерности изменения магнитных свойств от состава в подобных системах твердых растворов представлены на рис. 10.6 и 10.7. Чтобы объяснить наблюдаемые закономерности, необходимо принять во внимание, что катионы цинка в структуре шпинели всегда занимают тетраэдрические кислородные междуузлия (см. § 9.7), а катионы трехвалентного железа могут находиться как в тетра- , так и в октаэдрических промежутках. Состав твердого раствора с учетом распределения катионов

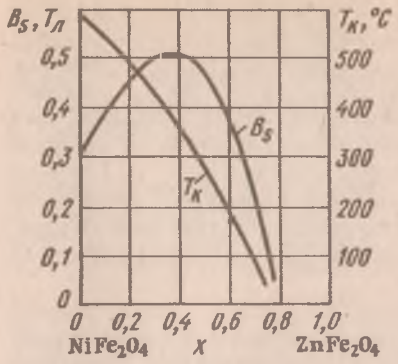


Рис. 10.6. Зависимость индукции насыщения (при $T = 20°C$) и температуры Кюри твердых растворов $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ от состава (температура обжига 1320°C)

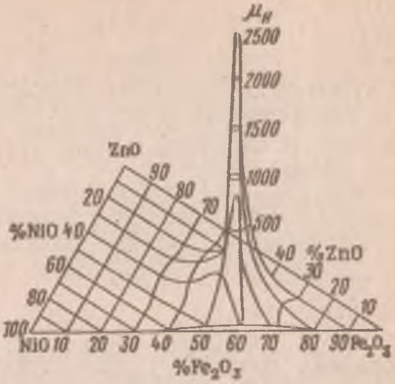


Рис. 10.7. Зависимость начальной магнитной проницаемости в системе NiO — ZnO — Fe_2O_3 от состава (температура обжига 1380°C)

по кислородным междуузлиям можно охарактеризовать следующей формулой:

$$\left(Zn_x^{2+}\overrightarrow{Fe}_{1-x}^{3+}\right)\left[\overleftarrow{Ni}_{1-x}^{2+}\overleftarrow{Fe}_{1+x}^{3+}\right]O_4$$

где стрелки условно указывают направление магнитных моментов ионов в соответствующих подрешетках. Отсюда видно, что вхождение цинка в кристаллическую решетку сопровождается вытеснением железа в октаэдрические позиции. Соответственно уменьшается намагниченность тетраэдрической (А) подрешетки и снижается степень компенсации магнитных моментов катионов, находящихся в различных подрешетках (А и В). В результате возникает очень интересный эффект: увеличение концентрации немагнитного компонента приводит к увеличению намагниченности насыщения (а следовательно, и B_s) твердого раствора (см. рис. 10.6). Однако разбавление твердого раствора немагнитным ферритом вызывает ослабление основного обменного взаимодействия типа А—О—В, что выражается в монотонном снижении температуры Кюри ($T_К$) при увеличении мольной доли $ZnFe_2O_4$ в составе феррошпинели. Быстрый спад индукции насыщения в области $x > 0,5$ объясняется тем, что магнитные моменты небольшого количества ионов в тетраэдрической подрешетке уже не в состоянии ориентировать антипараллельно себе магнитные моменты всех катионов, находящихся в В-подрешетке. Иными словами, обменное взаимодействие типа А—О—В становится настолько слабым, что не может подавить конкурирующее взаимодействие типа В—О—В, которое также является отрицательным и стремится вызвать антипараллельную ориентацию магнитных моментов катионов в В-подрешетке [см. формулу (9.14)].

Ослабление обменного взаимодействия между катионами при увеличении содержания немагнитного компонента приводит к уменьшению

констант магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции. Благодаря этому облегчается перемагничивание ферримагнетика в слабых полях, т. е. возрастает начальная магнитная проницаемость $\mu_н$. Наглядное представление о зависимости $\mu_н$ от состава твердой фазы дает рис. 10.7. Максимальному значению $\mu_н$ отвечает точка в треугольнике составов с ориентировочными координатами 50% Fe_2O_3, 15% NiO и 35% ZnO. Этой точке соответствует твердый раствор $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $x \approx 0,7$. Из сопоставления рис. 10.7 и 10.6 можно сделать вывод, что ферриты с высокой начальной магнитной проницаемостью должны обладать невысокой температурой Кюри. Аналогичные закономерности наблюдаются для марганец-цинковых ферритов.

Значения начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы определяются не только составом материала, но и его структурой. Препятствиями, мешающими свободному перемещению доменных границ при воздействии на феррит слабого магнитного поля, являются микроскопические поры, включения побочных фаз, участки с дефектной кристаллической решеткой и др. Устранение этих структурных барьеров, также затрудняющих процесс намагничивания, позволяет существенно повысить магнитную проницаемость материала. Большое влияние на значение $\mu_н$ ферритов оказывает размер кристаллических зерен. Марганец-цинковые ферриты с крупнозернистой структурой (со средним размером кристаллитов порядка 40 мкм) могут обладать начальной магнитной проницаемостью до 20000. Это значение $\mu_н$ близко к начальной магнитной проницаемости лучших марок пермаллоя.

Магнитные свойства. Для ферритов, используемых в переменных полях, кроме начальной магнитной проницаемости одной из важнейших характеристик является тангенс угла потерь $\operatorname{tg}\delta$. Благодаря низкой проводимости составляющая потерь на вихревые токи в ферритах практически мала и ею можно пренебречь. В слабых магнитных полях незначительными оказываются и потери на гистерезис. Поэтому значение $\operatorname{tg}\delta$ в ферритах на высоких частотах в основном определяется магнитными потерями, обусловленными релаксационными и резонансными явлениями. Для оценки допустимого частотного диапазона, в котором может использоваться данный материал, вводят понятие *критической частоты* $f_{кр}$. Обычно под $f_{кр}$ понимают такую частоту, при которой $\operatorname{tg}\delta$ достигает значения 0,1.

Инерционность смещения домéнных границ, проявляющихся на высоких частотах, приводит не только к росту магнитных потерь, но и к снижению магнитной проницаемости ферритов. Частоту $f_{гр}$, при которой начальная магнитная проницаемость уменьшается до 0,7 от ее значения в постоянном магнитном поле, называют *граничной*. Как правило, $f_{кр} < f_{гр}$. Для сравнительной оценки качества магнитомягких ферритов при заданных значениях H и f удобной характеристикой является относительный тангенс угла потерь, под которым понимают отношение $\operatorname{tg}\delta/\mu_н$.

Сравнение магнитных свойств ферритов с одинаковой начальной магнитной проницаемостью показывает, что в области частот до 1 МГц марганец-цинковые ферриты имеют существенно меньший относитель-

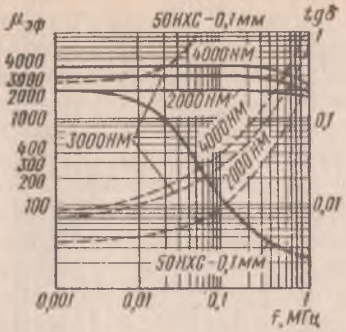


Рис. 10.8. Зависимости $\mu_{эф}$ (сплошные линии) и $tg\delta$ (пунктирные линии) марганец-цинковых ферритов от частоты в слабом поле напряженностью 0,4 А/м (для сравнения приведены аналогичные кривые характеризующие пермаллой)

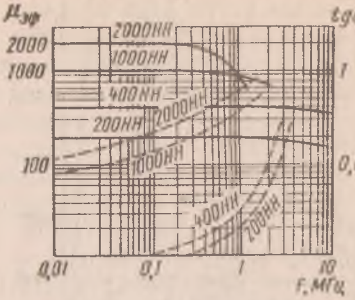


Рис. 10.9. Зависимости $\mu_{эф}$ (сплошные линии) и $tg\delta$ (пунктирные линии) никель-цинковых ферритов от частоты в слабом поле напряженностью 0,4 А/м

ный тангенс угла потерь, чем никель-цинковые ферриты. Это объясняется очень малыми потерями на гистерезис у марганец-цинковых ферритов в слабых полях. Дополнительным преимуществом высокопроницаемых марганец-цинковых ферритов является повышенная индукция насыщения и более высокая температура Кюри. В то же время никель-цинковые ферриты обладают более высоким удельным сопротивлением и лучшими частотными свойствами.

Наиболее распространенная маркировка магнитомягких ферритов следующая. На первом месте стоит численное значение $\mu_н$, затем идут буквы, определяющие частотный диапазон применения, ограничиваемый сверху значением критической частоты $f_{кр}$. Ферриты для звуковых, ультразвуковых и низких радиочастот для краткости обозначают буквой Н (низкочастотные). Критическая частота их для разных марок может лежать в пределах от 0,1 до 50 МГц. В маркировке высокочастотных ферритов имеются буквы ВЧ, критическая частота их 50—600 МГц. Далее в маркировке магнитомягких ферритов следуют буквы, означающие состав материала: М — марганец-цинковый феррит, Н — никель-цинковый и т. д. Ферриты марок ВЧ по составу относятся к никель-цинковым.

На рис. 10.8 и 10.9 представлены зависимости магнитной проницаемости и тангенса угла потерь (суммарных — магнитных и диэлектрических) от частоты марганец-цинковых и никель-цинковых ферритов различных марок. Чем больше начальное значение магнитной проницаемости, тем при более низких частотах наблюдается ее снижение. Ферриты с бо́льшим значением $\mu_{эф}$ обладают и бо́льшим значением $tg\delta$, т. е. критическая частота их будет ниже.

Зависимость начальной магнитной проницаемости ферритов от температуры приведена на рис. 10.10. Как видно из представленных здесь кривых, $\mu_н$ повышается с ростом температуры до точки Кюри и затем резко падает. При этом, чем выше начальная проницаемость, тем ниже точка Кюри этого феррита (в пределах одной и той же системы окислов).

В ферритах, как и в ферромагнетиках, реверсивная магнитная проницаемость может существенно изменяться под влиянием напря-

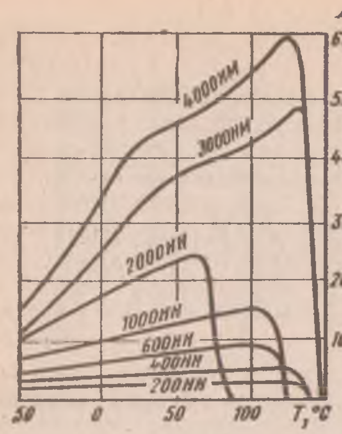


Рис. 10.10. Зависимость начальной магнитной проницаемости от температуры для марганец-цинковых и никель-цинковых ферритов

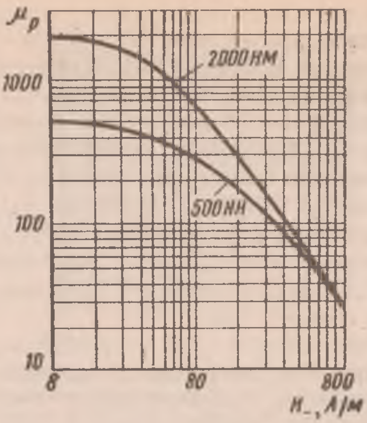


Рис. 10.11. Зависимость реверсивной магнитной проницаемости марганец-цинкового и никель-цинкового ферритов от напряженности подмагничивающего (постоянного) поля H_- (частота переменного поля с амплитудой 0,4 А/м составляет 100 кГц)

женности постоянного подмагничивающего поля (рис. 10.11), причем у высокопроницаемых ферритов эта зависимость выражена более резко, чем у высокочастотных ферритов с небольшой начальной магнитной проницаемостью.

Магнитные свойства ферритов зависят от механических напряжений, которые могут возникать при нанесении обмотки, креплении изделий и по другим причинам. Чтобы не было ухудшения магнитных характеристик, ферриты следует оберегать от механических нагрузок.

Электрические свойства. По электрическим свойствам ферриты относятся к классу полупроводников или даже диэлектриков. Их электропроводность обусловлена процессами электронного обмена между ионами переменной валентности («прыжковый» механизм). Электроны, участвующие в обмене, можно рассматривать как носители заряда, концентрация которых практически не зависит от температуры. Вместе с тем, при повышении температуры экспоненциально увеличивается вероятность перескока электронов между ионами переменной валентности, т. е. возрастает подвижность носителей заряда. Поэтому температурное изменение удельной проводимости и удельного сопротивления ферритов с достаточной для практических целей точностью можно описать следующими формулами:

$$\gamma = \gamma_0 \exp\,[-Э_0/(kT)];\quad \rho = \rho_0 \exp\,[Э_0/(kT)],$$

где γ_0 и ρ_0 — постоянные величины для данного материала; $Э_0$ — энергия активации электропроводности.

Среди многих факторов, влияющих на электрическое сопротивление ферритов, основным является концентрация в них ионов двухва-

лентного железа Fe^{2+}. Под влиянием теплового движения слабосвязанные электроны перескакивают от ионов железа Fe^{2+} к ионам Fe^{3+} и понижают валентность последних. С увеличением концентрации двухвалентных ионов железа линейно возрастает проводимость материала и одновременно уменьшается энергия активации $Э_0$. Отсюда следует, что при сближении ионов переменной валентности понижается высота энергетических барьеров, которые должны преодолевать электроны при переходе от одного иона к соседнему. У ферритов-шпинелей энергия активации электропроводности обычно лежит в пределах от 0,1 до 0,5 эВ. Наибольшей концентрацией ионов двухвалентного железа и, соответственно, наименьшим удельным сопротивлением обладает магнетит Fe_3O_4 (феррит железа), у которого $\rho = 5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. В то же время в феррогранатах концентрация ионов Fe^{2+} ничтожно мала, потому их удельное сопротивление может достигать высоких значений (до 10^9 Ом·м).

Экспериментально установлено, что присутствие в ферритах-шпинелях определенного количества ионов двухвалентного железа приводит к ослаблению анизотропии и магнитострикции; это благоприятно отражается на значении начальной магнитной проницаемости. Отсюда вытекает следующая закономерность: ферриты с высокой магнитной проницаемостью, как правило, обладают невысоким удельным сопротивлением.

Для ферритов характерна относительно большая диэлектрическая проницаемость, которая зависит от частоты и состава материала. С повышением частоты диэлектрическая проницаемость ε ферритов падает. Так, никель-цинковый феррит с начальной проницаемостью $\mu_н = 200$ на частоте 1 кГц имеет $\varepsilon = 400$, а на частоте 10 МГц $\varepsilon = 15$. Наиболее высокое значение ε присуще марганец-цинковым ферритам, у которых она достигает сотен или тысяч.

Большое влияние на поляризационные свойства ферритов оказывают ионы переменной валентности. С увеличением их концентрации наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости материала.

Применение ферритов. Магнитомягкие ферриты с начальной магнитной проницаемостью 400—20 000 в слабых полях во многих случаях эффективно заменяют листовые ферромагнитные материалы — пермаллой и электротехническую сталь. В средних и сильных магнитных полях замена листовых ферромагнетиков ферритами нецелесообразна, поскольку у ферритов меньше индукция насыщения.

В табл. 10.2 дана характеристика некоторых распространенных марок ферритов, выпускаемых в СССР в промышленном масштабе.

Магнитомягкие ферриты широко применяются в качестве сердечников контурных катушек постоянной и переменной индуктивностей, фильтров в аппаратуре радио- и проводной связи, сердечников импульсных и широкополосных трансформаторов, трансформаторов развертки телевизоров, магнитных модуляторов и усилителей. Из них изготавливают также стержневые магнитные антенны, индуктивные линии задержки и другие детали и узлы электронной аппаратуры.

Наиболее часто применяют ферритовые сердечники с замкнутой магнитной цепью. Такие магнитопроводы бывают либо монолитными,

Таблица 10.2. Свойства некоторых ферритов

Марка	$\mu_н$	$\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu_н}10^6$ при f, МГц	μ_{max}	H_c, А/м	B_r, Тл	$f_{кр}$, МГц	$f_{гр}$, МГц	T_K, °C (не ниже)	ρ, Ом·м	d, Мг/м³	Примечание
20000 НМ	15000	25 (0,01)	35000	0,24	0,11	0,01	0,1	110	0,001	5,0	Общее
6000 НМ	4800—8000	40 (0,02)	10000	8	0,11	0,02	0,5	130	0,1	4,7	
1000 НМ	800—1200	15 (0,1)	1800	28	0,11	1,0	5	200	0,5	4,5	
1000 НН	800—1200	85 (0,1)	3000	24	0,10	0,4	3	110	10	4,9	
600 НН	500—800	25 (0,1)	1500	40	0,12	1,2	5	110	100	4,8	
2000 НМ1	1700—2500	15 (0,1)	3500	25	0,12	0,5	1,5	200	5	5	Термостабильные, для аппаратуры с повышенными требованиями (ферриты марок ВЧ—никель-цинковые)
700 НМ1	550—850	8 (3)	1800	25	0,05	5	8	200	4	4,8	
100 ВЧ	80—120	135 (18)	280	300	0,15	35	80	400	10^5	4,8	
20 ВЧ2	16—24	280 (30)	45	1000	0,1	120	300	450	10^6	4,7	
300 НН	280—350	170 (4)	600	30	0,13	5	20	120	10^8	4,8	Для контуров, перестраиваемых подмагничиванием
9 ВЧ	9—13	850 (150	30	1500	0,06	250	600	500	10^7	4,4	
200 ВЧ	180—220	90 (10)	360	70	0,11	20	—	360	10^3	4,7	Для широкополосных трансформаторов
50 ВЧ3	45—65	120 (30)	200	100	0,14	85	—	480	10^4	4,6	

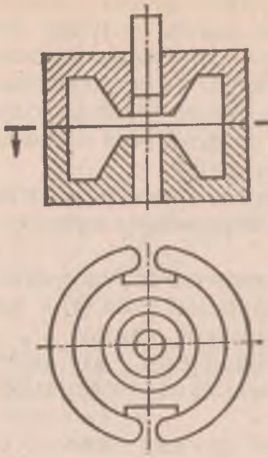


Рис. 10.12. Конструкция броневого ферритового сердечника

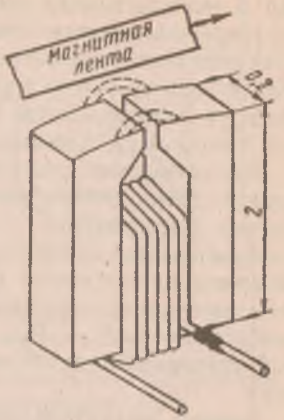


Рис. 10.13. Общий вид магнитной видеоголовки (указаны приблизительные размеры в мм)

в виде единого тела (например, кольцевой сердечник), либо составными — из двух хорошо пришлифованных друг к другу частей, зазор между которыми по возможности мал. Составные магнитопроводы распространены шире монолитных, так как намотка проволоки на последние вызывает определенные трудности. В качестве примера на рис. 10.12 показана конструкция составного сердечника закрытого (броневого) типа. Он состоит из двух одинаковых чашек и стержня-подстроечника, входящего в центральное отверстие. Перемещением подстроечника можно регулировать индуктивность катушки.

Монокристаллы магнитомягких ферритов находят довольно широкое применение при изготовлении магнитных головок записи и воспроизведении сигналов звукового и видеодиапазонов в магнитофонах. По сравнению с металлическими ферритовые головки обладают высоким удельным сопротивлением (что важно для уменьшения потерь) и большей твердостью. Из-за высокой скорости движения магнитной ленты при видеозаписи к материалу головки предъявляются повышенные требования в отношении износоустойчивости.

Конструкция головки для магнитной записи показана на рис. 10.13. Сердечник головки состоит из двух половин, склеенных стеклом, между которыми создается рабочий зазор 0,5—0,7 мкм. Такие сердечники изготавливают из монокристаллов марганец-цинковых ферритов, выращиваемых газопламенным методом Вернейля (см. § 8.7).

Магнитодиэлектрики

Магнитодиэлектрики получают путем прессования порошкообразного ферромагнетика с изолирующей органической или неорганической

связкой. В качестве основы применяют карбонильное железо, альсифер и молибденовый пермаллой. Изолирующей связкой служат фенол-формальдегидные смолы, полистирол, стекло и др. Основа должна обладать высокими магнитными свойствами, а связка — способностью образовывать между зернами сплошную (без разрыва) электроизоляционную пленку. Такая пленка должна быть по возможности одинаковой толщины и прочно связывать зерна между собой.

Магнитодиэлектрик должен иметь малые потери и отличаться достаточной стабильностью магнитной проницаемости во времени и при колебаниях температуры.

Суммарные потери мощности в магнитодиэлектрике определяются потерями на гистерезис (г), последействие (п), вихревые токи (т) и диэлектрическими потерями (д) в электроизоляционной связке: $P_а = P_г + P_п + P_т + P_д$, которые вызывают увеличение активного сопротивления индуктивной катушки с сердечником из магнитодиэлектрика.

Потери магнитодиэлектрика в значительной степени зависят от размеров частиц порошка ферромагнетика и характера изоляции между зернами.

Для уменьшения потерь, особенно обусловленных вихревыми токами, необходимо применять возможно более мелкий порошок ферромагнетика с тщательной изоляцией отдельных зерен.

Магнитодиэлектрики характеризуются относительно невысокой магнитной проницаемостью ($\mu_н = 10 \div 250$), которая существенно меньше магнитной проницаемости монолитных ферромагнетиков. Это различие объясняется двумя основными причинами. Во-первых, из-за разобщенности ферромагнитных частиц на их концах при намагничивании образца возникают свободные полюсы, создающие внутреннее поле, направленное навстречу внешнему. Во-вторых, в пределах малой частицы энергетически невыгодно образование многодоме́нной структуры. Поэтому слабо выражен механизм намагничивания за счет смещения доменных границ, определяющий значение $\mu_н$.

Из-за сильного влияния внутреннего размагничивающего фактора магнитодиэлектрики имеют близкую к линейной зависимость индукции от напряженности внешнего магнитного поля и характеризуются весьма незначительными потерями на гистерезис (рис. 10.14). По этой же причине магнитная проницаемость магнитодиэлектриков практически неуправляе́ма внешним магнитным полем. Рис. 10.15 дает наглядное представление о различии в магнитных свойствах некоторых типовых магнитодиэлектриков и высокочастотных ферритов.

Прессованные сердечники применяют в индуктивных катушках фильтров, генераторов, частотомеров, контуров радиоприемников и т. д. Такие катушки должны иметь малый объем при высокой индуктивности и обладать большой добротностью:

$$Q = \omega L / r,$$

где ω — угловая частота; L — индуктивность; r — активное сопротивление катушки.

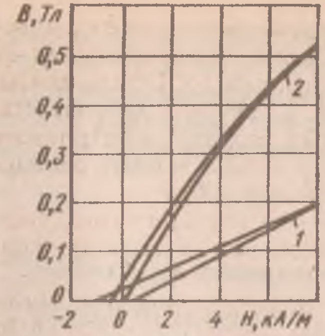


Рис. 10.14. Гистерезисные циклы для магнитодиэлектриков на основе альсифера (*1*) и молибденового пермаллоя (*2*)

Рис. 10.15. Зависимость реверсивной магнитной проницаемости ферритов ВЧ и типовых магнитодиэлектриков от напряженности подмагничивающего поля

Введение сердечника в катушку увеличивает ее индуктивность в большей мере, чем возрастает активное сопротивление, зависящее от потерь в сердечнике, в связи с чем добротность катушки повышается.

Индуктивные катушки с сердечником из магнитодиэлектрика могут обладать переменной индуктивностью, обеспечивающей возможность настройки контуров посредством перемещения подвижных сердечников (подстроечников).

Используемое в качестве магнитной основы сердечников карбонильное железо получают путем разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ в среде аммиака. Такой порошок характеризуется высокой степенью дисперсности, его частицы имеют сфероидальную форму и средний размер от 1 до 5 мкм в зависимости от температуры разложения.

Сердечники на основе карбонильного железа отличаются достаточно высокой стабильностью, малыми потерями, положительным температурным коэффициентом магнитной проницаемости и могут быть использованы в широком диапазоне частот.

Альсифер, помимо хороших магнитных свойств, выгодно отличается от других сплавов невысокой стоимостью и недефицитностью сырья. Важная особенность альсифера заключается в том, что в зависимости от содержания кремния и алюминия его температурный коэффициент магнитной проницаемости может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Смешением порошков из сплавов с положительным и отрицательным α_μ можно создавать сердечники с термостабильными свойствами.

Магнитодиэлектрики на основе молибденового пермаллоя имеют наибольшую начальную магнитную проницаемость; потери на гистерезис и вихревые токи для этих магнитодиэлектриков при равных значениях μ меньше, чем у альсиферовых сердечников, а стабильность параметров выше. Обычные пермаллои весьма пластичны и плохо размалываются в порошок. Для придания сплавам необходимой хрупкости

в их состав вводят небольшое количество серы. Верхний предел рабочих температур магнитодиэлектриков в лучшем случае достигает 100—120°С. Временное изменение начальной магнитной проницаемости составляет от 0,2 до 2% в год. Высокая стабильность магнитных свойств является важным преимуществом магнитодиэлектриков перед другими магнитомягкими материалами.

§ 10.4. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ферриты и металлические сплавы с ППГ. Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) находят широкое применение в устройствах автоматики, вычислительной техники, в аппаратуре телеграфной связи. Сердечники из материала с ППГ имеют два устойчивых магнитных состояния, соответствующих различным направлениям остаточной магнитной индукции. Именно благодаря этой особенности их можно использовать в качестве элементов для хранения и переработки двоичной информации. Запись и считывание информации осуществляются переключением сердечника из одного магнитного состояния в другое с помощью импульсов тока, создающих требуемую напряженность магнитного поля.

Двоичные элементы на магнитных сердечниках с ППГ характеризуются высокой надежностью, малыми габаритами, низкой стоимостью, относительной стабильностью характеристик. Они обладают практически неограниченным сроком службы, сохраняют записанную информацию при отключенных источниках питания.

К материалам и изделиям этого типа предъявляют ряд специфических требований, а для их характеристики привлекают некоторые дополнительные параметры. Основным из таких параметров является *коэффициент прямоугольности* петли гистерезиса $K_{пу}$, представляющий собой отношение остаточной индукции B_r к максимальной индукции B_{max}:

$$K_{пу} = B_r/B_{max}.$$

Для определенности B_{max} измеряют при $H_{max} = 5H_c$. Желательно, чтобы $K_{пу}$ был возможно ближе к единице. Для обеспечения быстрого перемагничивания сердечников они должны иметь небольшой *коэффициент переключения* S_q, численно равный количеству электричества на единицу толщины сердечника, которое необходимо для перемагничивания его из одного состояния остаточной индукции в противоположное состояние максимальной индукции.

Кроме того, материалы с ППГ должны обеспечивать малое время перемагничивания, возможно бо́льшую температурную стабильность магнитных характеристик, а следовательно, иметь высокую температуру Кюри и некоторые другие свойства.

Ферриты с ППГ в практике распространены шире, чем металлические тонкие ленты. Это объясняется тем, что технология изготовления сердечников наиболее проста и экономична. Свойства ферритовых сердечников приведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3. **Свойства сердечников и материалов с ППГ**

Материал или сердечник	H_c, А/м	B_r, Тл	$K_{пу}$ (не менее)	S_φ, мкКл/м	$T_К$, °С	Примечание
Ферриты различных марок	10—1200	0,15—0,25	0,9	25—55	110—630	Имеется свыше 25 различных марок
Микронные сердечники из пермаллоев (толщины ленты от 2 до 10 мкм)	8—50	0,6—1,5	0,85—0,9	25—100	300—630	Сплавы 50НП, 65Н, 79НМ, 34НКПМ

Ферритам свойственна спонтанная прямоугольность петли гистерезиса, т. е. специфическая форма петли реализуется при выборе определенного химического состава и условий спекания феррита, а не является результатом какой-либо специальной обработки материала, приводящей к образованию текстуры (например, механических воздействий или обработки в сильном магнитном поле).

Из ферритов с ППГ наиболее широкое применение находят м а г н и й - м а р г а н ц е в ы е и л и т и е в ы е ф е р р о ш п и н е л и. Установлено, что прямоугольная петля гистерезиса характерна для материалов с достаточно сильной магнитной кристаллографической анизотропией и слабо выраженной магнитострикцией. В этом случае процессы перемагничивания происходят главным образом за счет необратимого смещения доменных границ. Сохранение большой остаточной намагниченности после снятия внешнего поля объясняется локализацией доменных границ на микронеоднородностях структуры. Такими неоднородностями могут быть области с разной степенью обращенности шпинели, вакансии и связанные с ними комплексы, междуузельные атомы и др. Например, в магний-марганцевых ферритах спонтанная прямоугольность петли гистерезиса обусловлена тетрагональными искажениями кристаллической решетки за счет ионов Mn^{3+}, образующихся при определенных условиях синтеза.

При использовании ферритов следует учитывать изменение их свойств от температуры. Так, при возрастании температуры от —20 до +60°С у ферритов различных марок коэрцитивная сила уменьшается в 1,5—2 раза, остаточная индукция — на 15—30%, коэффициент прямоугольности — на 5—35%.

В зависимости от особенности устройств, в которых применяются ферриты с ППГ, требования, предъявляемые к ним, могут существенно различаться. Так, ферриты, предназначенные для коммутационных и логических элементов схем автоматического управления, должны иметь малую коэрцитивную силу (10—20 А/м). Наоборот, материалы,

используемые в устройствах хранения дискретной информации, должны иметь повышенное значение H_c (100—300 А/м).

В запоминающих устройствах ЭВМ применяют либо кольцевые ферритовые сердечники малого размера (имеются сердечники с наружным диаметром 0,3—0,4 мм), либо многоотверстные ферритовые платы, в которых область вокруг каждого отверстия выполняет функции отдельного сердечника. При использовании сердечников достигается более высокое быстродействие, однако возникают технологические трудности при прошивке таких сердечников проводниками и сборке матриц.

Ленточные микронные сердечники из пермаллоев имеют лучшие магнитные свойства (см. табл. 10.3) по сравнению с ферритами и более высокую температурную стабильность. В том же интервале температур (—20 ÷ +60°С) свойства их практически не изменяются.

Прокатка микронной ленты, ее термообработка, требующая вакуума или атмосферы инертного газа, а также изготовление из ленты сердечников значительно сложнее, чем изготовление изделий из ферритов.

В последнее время в микроминиатюрных электронных приборах начали использовать магнитные пленки, наносимые на подложки методами распыления в вакууме.

Ферриты для устройств СВЧ. Диапазон СВЧ соответствует длинам волн от 1 м до 1 мм. В аппаратуре и приборах, где используются электромагнитные волны диапазона СВЧ, необходимо управлять этими колебаниями: переключать поток энергии с одного направления на другое, изменять фазу колебаний, поворачивать плоскость поляризации волны, частично или полностью поглощать мощность потока.

Электромагнитные волны могут распространяться в пространстве, заполненном диэлектриком, а от металлов они почти полностью отражаются. Поэтому металлические поверхности используют для направления волн, их концентрации или рассеяния. Электромагнитная энергия СВЧ чаще всего передается по волноводам, представляющим собой полые или частично заполненные твердыми материалами металлические трубы. В качестве твердых материалов для управления потоком энергии в волноводах используют ферриты СВЧ и некоторые немагнитные активные диэлектрики. Магнитными характеристиками первых можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, электрическими свойствами вторых — за счет внешнего электрического поля.

Практическое применение ферритов СВЧ основано на: а) магнитооптическом эффекте Фарадея; б) эффекте ферромагнитного резонанса; в) изменении внешним магнитным полем значения магнитной проницаемости феррита.

Магнитооптический эффект Фарадея заключается в повороте плоскости поляризации высокочастотных колебаний в намагниченном за счет внешнего поля феррите. При этом могут быть получены различные углы поворота плоскости поляризации, а следовательно, и коммутирование энергии в разные каналы.

Ферромагнитный резонанс наблюдается при совпадении частоты внешнего возбуждающего поля с собственной частотой прецессии спи-

нов электронов. Собственная частота прецессии зависит от магнитного ссстояния образца, а потому ее можно изменять с помощью постоянного подмагничивающего (управляющего) поля H_-. При резонансе резко возрастает поглощение энергии электромагнитной волны, распространяющейся в волноводе в обратном направлении; для волны прямого направления поглощение оказывается значительно меньшим. В результате получается высокочастотный вентиль. Рассмотренный эффект наиболее сильно проявляется в том случае, когда напряженности переменного возбуждающего и постоянного подмагничивающего полей взаимно перпендикулярны.

Если частоту внешнего поля поддерживать постоянной, а изменять напряженность подмагничивающего поля H_-, то вентильные свойства феррита будут проявляться в довольно узком интервале напряженностей постоянного поля ΔH_-, называемом *шириной линии ферромагнитного резонанса*. Чем меньше значение ΔH_-, тем сильнее поглощение электромагнитной энергии, что благоприятно сказывается на характеристиках ряда СВЧ-устройств (антенные переключатели и циркуляторы, служащие для распределения энергии между отдельными волноводами; фазовращатели; фильтры; модуляторы, ограничители мощности и др.).

Помимо достижения узкой линии резонанса к ферритам СВЧ предъявляют ряд специфических требований. Основными из них являются:

1) высокая чувствительность материала к управляющему полю (возможность управления относительно слабым внешним полем);

2) высокое удельное объемное сопротивление (10^6—10^6 Ом·м) и возможно меньший тангенс угла диэлектрических потерь (10^{-3}—10^{-4}), а также возможно меньшее значение магнитных потерь вне области резонанса, обеспечивающее малое затухание в феррите;

3) температурная стабильность свойств и возможно более высокое значение точки Кюри.

В отдельных случаях к ферриту предъявляют и другие требования, которые могут быть даже противоречивыми. Большинство требований удовлетворяется при использовании *магний-марганцевых ферритов* с большим содержанием окиси магния. Для некоторых целей применяют литий-цинковые и никель-цинковые ферриты и ферриты сложного состава (полиферриты).

Конфигурация и размеры ферритового изделия, с одной стороны, определяются принципом действия прибора, а с другой, зависят от свойств самого материала. В различных приборах СВЧ применяемые ферритовые вкладыши имеют форму прямоугольной пластины, равностороннего треугольника, кольца, диска или сферы. При определенной геометрии вкладыша обеспечивается наилучшее согласование его с волноводом, т. е. получается минимальное отражение электромагнитной волны от феррита. Для изготовления вкладышей используются как поликристаллические материалы, так и монокристаллы ферритов. Последние характеризуются более узкой шириной линии ферромагнитного резонанса.

Особое место среди материалов для СВЧ занимают *феррогранаты иттрия* с частичным замещением ионов иттрия и железа

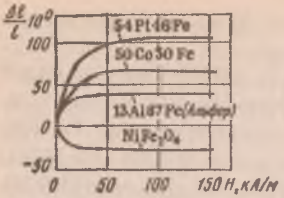


Рис. 10.16. Зависимость магнитострикционной деформации от напряженности магнитного поля для некоторых материалов

другими ионами. Они характеризуются весьма низкими диэлектрическими и магнитными потерями, слабой анизотропией, наиболее узкой резонансной кривой. Монокристаллы $Y_3Fe_5O_{12}$ с малой концентрацией примесей и структурных дефектов имеют ΔH_{-}, лежащую в пределах 10—100 А/м. Среди ферритов, применяемых в низкочастотной части диапазона СВЧ, феррогранат иттрия является наиболее распространенным.

Монокристаллы феррогранатов обычно получают кристаллизацией из раствора-расплава с использованием оксифторида свинца ($PbO + PbF_2$) в качестве растворителя.

Магнитострикционные материалы. Магнитострикционными называют магнитные материалы, применение которых основано на явлении магнитострикции и магнитоупругом эффекте, т. е. изменении размеров тела в магнитном поле и изменении магнитных свойств материала под влиянием механических воздействий.

Среди магнитострикционных материалов можно отметить как чистые металлы, так и сплавы и различные ферриты. Ферриты являются магнитострикционными материалами для высоких частот.

На рис. 10.16 показано изменение линейных размеров образцов ряда материалов в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля при продольном магнитострикционном эффекте. Магнитострикционные характеристики элементарных ферромагнетиков были даны на рис. 9.11.

В эксплуатационных условиях в большинстве случаев магнитное состояние сердечника магнитострикционного преобразователя определяется одновременным воздействием переменного и постоянного подмагничивающего полей. Если выполняется соотношение $B_m \ll B_{-}$, то между амплитудами переменного магнитного поля и механических колебаний существует линейная зависимость. Таким образом, магнитострикционные колебания небольшой амплитуды в намагниченной (магнитно-поляризованной) среде по своему внешнему проявлению аналогичны пьезоэлектрическим. Поэтому их иногда называют пьезомагнитными.

До начала 60-х годов наиболее широко применяемым магнитострикционным материалом являлся н и к е л ь; частично он сохраняет свое значение и в настоящее время, хотя постепенно вытесняется другими магнитострикционными материалами и пьезоэлектрической керамикой. Ценными свойствами никеля являются высокая стойкость к коррозии и малый температурный коэффициент модуля упругости.

Сплав платины с железом обладает большой константой магнитострикции, однако он очень дорогой и поэтому имеет весьма ограниченное применение. Недостатком железокобальтовых и железоалюминиевых сплавов являются низкая пластичность (или даже хрупкость), затрудняющая механическую обработку, и низкая антикоррозионная

устойчивость, препятствующая использованию таких преобразователей в водной среде.

Широкое применение в магнитострикционных устройствах находит ферритовая керамика. По сравнению с никелем и металлическими сплавами магнитострикционные ферриты имеют ряд преимуществ. Благодаря высокому удельному сопротивлению в них пренебрежимо малы потери на вихревые токи, поэтому отпадает необходимость расслаивать материал на отдельные пластины. В отличие от металлических сплавов ферриты не подвержены действию химически агрессивных сред. С помощью керамической технологии можно изготовить преобразователи практически любых форм и размеров.

По составу магнитострикционная керамика представляет собой либо чистый феррит никеля ($NiFe_2O_4$), либо твердые растворы на его основе.

Из магнитострикционных материалов изготавливают сердечники электромеханических преобразователей (излучателей и приемников) для электроакустики и ультразвуковой техники, сердечники электромеханических и магнитострикционных фильтров и резонаторов, линий задержки. Их используют также в качестве чувствительных элементов магнитоупругих преобразователей, применяемых в устройствах автоматики и измерительной техники.

§ 10.5. МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Классификация и свойства. Магнитотвердые материалы отличаются от магнитомягких высокой коэрцитивной силой. Площадь гистерезисной петли у магнитотвердых материалов значительно больше, чем у магнитомягких.

По применению магнитотвердые материалы можно подразделить на материалы для постоянных магнитов и материалы для записи и длительного хранения звука, изображения и т. п.

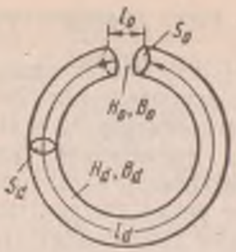
Магнитные цепи с постоянными магнитами должны быть разомкнутыми, т. е. иметь рабочий воздушный зазор. Магнитный поток в зазоре возникает после предварительного намагничивания материала в сильном магнитном поле. Свойства магнитотвердых материалов характеризуются кривой размагничивания, которая является участком предельной гистерезисной петли (рис. 10.17). При наличии зазора за счет свободных полюсов создается внутреннее размагничивающее поле H_d, которое уменьшает индукцию внутри магнита до значения B_d. Положение рабочей точки, характеризующей состояние магнитного материала, зависит от величины зазора.

При отсутствии внешнего магнитного поля макроскопические токи отсутствуют. В соответствии с законом полного тока

$$\oint H dl = 0.$$

Это справедливо для любого контура интегрирования, в частности, вдоль пути по всей оси магнита. Отсюда следует, что

$$H_d l_d - H_0 l_0 = 0, \qquad (10.1)$$



где l_d и l_0 — длины магнита и воздушного зазора соответственно; H_0 — напряженность магнитного поля в зазоре.

Важнейшее требование к постоянному магниту состоит в том, чтобы получить *максимальную магнитную энергию* $Э_0$ в рабочем зазоре:

$$Э_0 = \frac{B_0 H_0}{2} V_0, \tag{10.2}$$

где V_0 — объем зазора; $V_0 \approx l_0 S_0$.

Пренебрегая потоком рассеяния и учитывая, что магнитная индукция непрерывна, запишем:

$$B_d S_d = B_0 S_0. \tag{10.3}$$

Из выражений (10.1)—(10.3) следует

$$Э_0 = \frac{B_d H_d}{2} V_d, \tag{10.4}$$

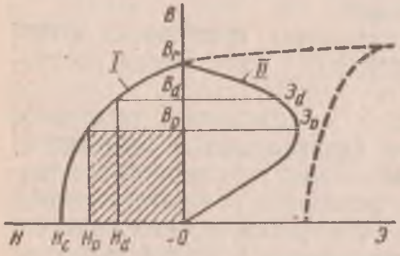


Рис. 10.17. Кривые размагничивания (*I*) и магнитной энергии в воздушном зазоре (*II*)

где $V_d \approx S_d l_d$ — объем магнита.

Формула (10.4) показывает, что удельная (т. е. отнесенная к единице объема магнита) магнитная энергия в воздушном зазоре определяется положением рабочей точки на кривой размагничивания:

$$Э_d = Э_0/V_d = B_d H_d/2. \tag{10.5}$$

Чем меньше длина магнита и относительно больше зазор, тем больше размагничивающее поле полюсов и меньше B_d.

На рис. 10.17 представлена кривая, выражающая зависимость удельной энергии $Э_d$ от значения индукции B_d.

При замкнутом магните $B_d = B_r$, причем энергия равна нулю, так как $H_d = 0$. Если зазор между полюсами очень велик, то энергия при этих условиях также стремится к нулю, поскольку $B_d = 0$, $H = H_c$.

Из рис. 10.17 видно, что при некоторых значениях B_D и H_D энергия достигает максимального значения.

Значение

$$\boxed{Э_D = B_D H_D/2 = Э_{d\,\max}} \tag{10.6}$$

определяет наилучшее использование магнита и тем самым является наиболее важной характеристикой качества материалов, используемых для изготовления постоянных магнитов. Нередко для характеристики таких материалов пользуются произведением $B_D H_D$, опуская множитель 1/2.

Графически энергию $Э_d$ в определенном масштабе можно представить площадью прямоугольника со сторонами B_d и H_d (на рис. 10.17 заштрихован прямоугольник, характеризующий $Э_{d\,\max}$).

Форму кривой размагничивания принято характеризовать *коэффициентом выпуклости* $\eta_в$, под которым понимают отношение:

$$\eta_в = \frac{(BH)_{max}}{B_r H_c}.$$

С усилением прямоугольности петли гистерезиса коэффициент выпуклости приближается к единице. Чем больше остаточная индукция B_r, коэрцитивная сила H_c и коэффициент выпуклости $\eta_в$, тем больше максимальная энергия магнита.

Чтобы получить высокую коэрцитивную силу в магнитном материале, необходимо затруднить процесс перемагничивания. Это можно осуществить двумя путями: либо воспрепятствовать смещению доме́нных границ, либо вообще исключить эти границы, уменьшая размер кристаллических зерен. Препятствиями к легкому смещению доме́нных границ под действием внешнего магнитного поля являются внутренние механические напряжения, посторонние включения или высокая магнитострикция. Большая коэрцитивная сила возникает в материале, состоящем из однодоме́нных частиц, у которых велика энергия магнитной кристаллографической анизотропии или анизотропии формы.

Классификация магнитотвердых материалов по составу и способу получения приведена на рис. 10.1

Литые высококоэрцитивные сплавы. К этой группе относятся сплавы систем Fe — Ni — Al и Fe — Ni — Co — Al, модифицированные различными добавками. Они являются активными элементами многих приборов и характеризуются благоприятным соотношением между магнитными свойствами и стоимостью производства. Высококоэрцитивное состояние этих сплавов обусловлено их *дисперсионным распадом* на две фазы при охлаждении до определенной температуры. В системе Fe — Ni — Al одна из фаз, образующихся в результате распада твердого раствора, по составу близка к чистому железу и является сильномагнитной; ее выделения имеют форму пластинок или стержней однодоме́нной толщины. Другая фаза состоит из никеля и алюминия и оказывается слабомагнитной. Таким образом, получается композиция из немагнитной матрицы и однодоме́нных магнитных включений. Материалы, имеющие такую структуру, намагничиваются в основном за счет процессов вращения магнитных моментов доменов.

В тройной системе Fe — Ni — Al наибольшей удельной магнитной энергией обладают сплавы, содержащие около 28% Ni и 14% Al (по массе), что приблизительно соответствует интерметаллическому соединению Fe_2NiAl. Однако без легирующих элементов эти сплавы практически не применяют. Помимо кобальта распространенными легирующими добавками являются медь, титан и ниобий. Добавки не только улучшают магнитные свойства, но и обеспечивают лучшую повторяемость характеристик, т. е. ослабляют зависимость магнитных свойств от небольших изменений химического состава, наличия примесей и отклонений от заданного режима термообработки.

Магнитные свойства магнитотвердых материалов зависят от кристаллографической и магнитной текстур. *Магнитная текстура* высококоэрцитивных сплавов создается путем их охлаждения в сильном маг-

Рис. 10.18. Столбчатая структура сплава Al — Ni — Fe — Co — Cu

нитном поле. При этом достигается упорядоченное расположение пластинчатых выделений сильномагнитной фазы, которые своими осями легкого намагничивания ориентируются в направлении поля. Такое магнитное текстурирование оказывается эффективным лишь для сплавов с высоким содержанием кобальта. Текстурированный материал магнитно анизотропен; наилучшие свойства у него обнаруживаются в том направлении, в котором при охлаждении на него действовало магнитное поле.

Кристаллическую текстуру создают методом направленной кристаллизации сплава, залитого в форму, используя особые условия теплоотвода. Сплавы, полученные направленной кристаллизацией, имеют специфическую столбчатую макроструктуру, которая показана на рис. 10.18. Сочетание кристаллической и магнитной текстур позволяет улучшить все параметры магнитотвердого материала (B_r, H_c, $\eta_в$).

Недостатком сплавов типа Fe—Ni —Al и Fe—Ni —Al—Co является трудность изготовления из них изделий точных размеров вследствие хрупкости и высокой твердости; из всех видов механической обработки они допускают обработку только путем шлифования.

На рис. 10.19 приведены кривые размагничивания и магнитной энергии в воздушном зазоре ряда промышленных высококоэрцитивных сплавов. Бескобальтовые сплавы (ЮНД) наиболее дешевые. Сплавы, содержащие кобальт (ЮНДК15, ЮНДК18 и др.), применяют в тех случаях, когда требуются повышенные магнитные свойства и нужен изотропный магнитный материал. Сплавы с 24% кобальта, обладающие высокими магнитными свойствами в направлении магнитной текстуры, используют при направленном магнитном потоке. Сплавы с направленной кристаллизацией, например ЮН13ДК25БА, ЮНДК35Т5БА, обладают наибольшим запасом магнитной энергии ($Э_{max}$ = 35 ÷ 40 кДж/м³). При большом воздушном зазоре предпочтение следует отдавать сплавам с наибольшей коэрцитивной силой, например сплавам, содержащим титан — ЮНДК40Т8 ($H_c \gg$ 145 кА/м) и др. Весьма высокими магнитными свойствами обладают монокристаллические материалы марок ЮНДК35Т5АА, ЮНДК40Т8АА (символ АА означает монокристаллическую структуру). Однако они достаточно дороги, поэтому промышленностью производятся в ограниченных масштабах.

Магниты из порошков. Невозможность получить особенно мелкие изделия со строго выдержанными размерами из литых железоникельалюминиевых сплавов обусловила использование методов порошковой металлургии для производства постоянных магнитов. При этом следует различать металлокерамические магниты и магниты из зерен порошка, скрепленных тем или

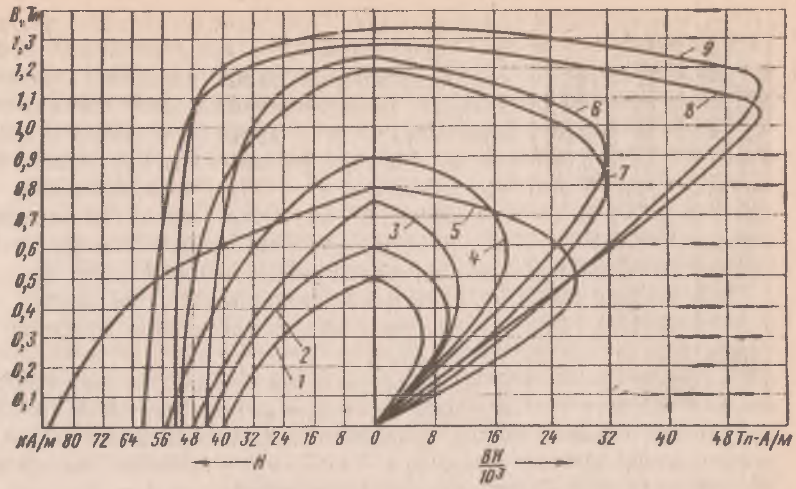


Рис. 10.19. Кривые размагничивания и магнитной энергии в воздушном зазоре сплавов:

1 — ЮНД4; *2* — ЮНД8; *3* — ЮНДК15; *4* — ЮНДК18; *5* — ЮНДК34Т5; *6* — ЮН13ДК24; *7* — ЮНДК24Б; *8* — ЮН15ДК25БА; *9* — ЮН14ДК25А

Примечание. В марках сплавов приняты следующие обозначения: Ю — алюминий, Н — никель, Д — медь, К — кобальт, Т — титан, Б — ниобий, А — столбчатая кристаллическая текстура (рис. 10.18). Магнитная текстура не обозначается, но подразумевается всегда при содержании кобальта в сплаве свыше 15%. Цифра в маркировке подчеркивает содержание того металла, буква которого стоит перед этой цифрой.

иным связующим веществом (металлопластические магниты).

Металлокерамические магниты получают путем прессования порошка, состоящего из измельченных тонкодисперсных магнитотвердых сплавов, и дальнейшим спеканием при высоких температурах по аналогии с процессами обжига керамики. Мелкие детали при такой технологии получаются достаточно точных размеров и не требуют дальнейшей обработки.

Процесс изготовления металлопластических магнитов аналогичен процессу прессования деталей из пластмасс, только в порошке содержится наполнитель в виде зерен измельченного магнитотвердого сплава. Из-за жесткого наполнителя необходимы более высокие удельные давления на материал, доходящие до 500 МПа. Металлопорошковые магниты экономически выгодны при массовом автоматизированном производстве, сложной конфигурации и небольших размерах магнитов. Металлопластическая технология позволяет получать магниты с арматурой.

Металлокерамические магниты обычно имеют пористость 3—5%, а запасенная магнитная энергия и остаточная индукция у них на 10—20% ниже, чем у литых магнитов из соответствующего сплава, зато по механической прочности они превосходят литые магниты в 3—6 раз. Магнитные свойства металлопластических магнитов довольно низкие. Коэрцитивная сила по сравнению с литыми магнитами ниже на 10—

15%, остаточная индукция — на 35—50%, а запасенная магнитная энергия — на 40—60%. Понижение магнитных свойств объясняется большим содержанием (до 30%) немагнитного связующего вещества.

Магнитотвердые ферриты. Из магнитотвердых ферритов наиболее известен б а р и е в ы й ф е р р и т $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (ферроксдюр). В отличие от магнитомягких ферритов он имеет не кубическую, а гексагональную кристаллическую решетку с одноосной анизотропией. Промышленность выпускает два вида бариевых магнитов: марок БИ (бариевые изотропные) и марок БА (бариевые анизотропные).

Высокая коэрцитивная сила у этих материалов обусловлена малым размером кристаллических зерен и сильной магнитной кристаллографической анизотропией. Технология производства магнитотвердых ферритов в общих чертах подобна технологии производства магнитомягких ферритов. Однако, чтобы получить мелкокристаллическую структуру, осуществляют очень тонкий помол (как правило, в водной среде), а спекание проводят при относительно невысоких температурах (во избежание процесса рекристаллизации).

Для придания анизотропии магнитных свойств материал текстурируют. *Текстура* создается путем формования массы сметанообразной консистенции в сильном магнитном поле (с напряженностью 650—800 кА/м). Отключение поля производится после полного удаления влаги из прессуемого порошка и достижения необходимого давления в пресс-форме. Основные параметры бариевых магнитов приведены в табл. 10.4.

Таблица 10.4. **Магнитные свойства магнитов из феррита бария и феррита кобальта**

Марка	$Э_{max}$, кДж/м³	H_c, А/м	B_r, Тл
1БИ	3,2	128	0,19
1БИС	3,6	128	0,21
2,4БА	9,6	224	0,33
3,1БА	12,4	168	0,38
3БА2	10,4	240	0,35
1,5КА	5,6	128	0,24
2КА	7,2	128	0,28

Как видно из табл. 10.4, магниты из феррита бария имеют коэрцитивную силу до 240 кА/м, что превосходит коэрцитивную силу магнитов системы альни (145 кА/м), однако по остаточной индукции 0,38 Тл и запасенной магнитной энергии 12,4 кДж/м³ они уступают этим сплавам (1,4 Тл и 40 кДж/м³).

Бариевые магниты целесообразно изготавливать в виде шайб и тонких дисков: они отличаются высокой стабильностью по отношению к воздействию внешних магнитных полей и не боятся тряски и ударов. Плотность бариевого феррита 4,4—4,9 Мг/м³, примерно в 1,5—

1,8 раза меньше плотности литых железо-никель-алюминиевых сплавов (~7,3—7,8 $Мг/м^3$); магниты получаются легкими. Удельное сопротивление бариевого феррита 10^4—10^7 Ом·м, т. е. в миллионы раз выше удельного сопротивления литых металлических магнитотвердых сплавов. Магниты из бариевого феррита можно использовать при высоких частотах. По стоимости они почти в 10 раз дешевле магнитов из сплава ЮНДК24.

К недостаткам бариевых магнитов следует отнести низкую механическую прочность, большую хрупкость, сильную зависимость магнитных свойств от температуры. Кроме того, они обнаруживают необратимое изменение магнитных свойств после охлаждения от комнатной до низких температур (—60°С) и нагревания до первоначальной температуры.

Кобальтовые магниты характеризуются большей температурной стабильностью по сравнению с бариевыми. Параметры магнитов приведены в табл. 10.4. Стоимость магнитов из кобальтовых ферритов выше, чем бариевых.

Сплавы на основе редкоземельных элементов. Магнитотвердые материалы этой группы являются весьма перспективными, но еще недостаточно изученными и освоенными в технологическом отношении. Редкоземельные элементы, являющиеся металлами (РЗМ), образуют большое число бинарных соединений с металлами переходной группы, из которых наибольший интерес представляют интерметаллические соединения типа RCo_5 и R_2Co_{17}, где R — редкоземельный элемент. Указанные соединения имеют гексагональную структуру, им присуща сильная магнитная кристаллографическая анизотропия и высокая температура Кюри, которая лишь на 200—400°С ниже T_K чистого кобальта и мало зависит от вида редкоземельного элемента. Наиболее высокая намагниченность насыщения наблюдается у соединений кобальта с элементами первой половины ряда лантаноидов, т. е. с «наименее магнитными» РЗМ или даже совсем «немагнитными», такими, как лантан или иттрий. Этот факт является следствием ферримагнитного упорядочения спинов атомов РЗМ и атомов Со в соединениях рассматриваемого ряда. При температуре ниже некоторого критического значения соединения RCo_5 метастабильны и распадаются на две фазы. Нарушения фазовой однородности являются одной из причин появления высокой коэрцитивной силы в материале.

Наиболее распространенным способом получения магнитов является их спекание из порошков в присутствии жидкой фазы. Например, магниты на основе $SmCo_5$ спекают при температуре порядка 1100°С;

Таблица 10.5. **Магнитные характеристики некоторых материалов на основе РЗМ**

Состав	H_c, кА/м	B_r, Тл	$Э_{max}$, кДж/м³	T_K, °С
$SmCo_5$	560	0,92	75	725
$PrCo_5$	415	0,94	56	610
$Sm_{0,5}Pr_{0,5}Co_5$	700	0,93	80	—

жидкая фаза образуется за счет расплавления сплава (Sm + Co), добавляемого в определенных пропорциях в состав порошковой композиции. Представление о свойствах магнитотвердых материалов на основе РЗМ дает табл. 10.5.

Металлические и неметаллические материалы для магнитной записи информации. К числу магнитотвердых материалов относятся и магнитные ленты для видео- и звукозаписи, а также для записи, хранения и ввода информации в ЭВМ. Для этих целей применяют тонкие металлические ленты из нержавеющих сплавов и ленты на пластмассовой основе с порошковым рабочим слоем. Лента с записанной на ней информацией тем меньше подвержена саморазмагничиванию, чем выше коэрцитивная сила материала. С увеличением коэрцитивной силы уменьшается также и копирэффект — отрицательное явление, заключающееся в том, что намагниченные участки свернутой в спираль ленты намагничивают близлежащие участки соседних витков. Однако для облегчения процесса стирания записи желательно иметь небольшую коэрцитивную силу. Противоречивым требованиям наилучшим образом удовлетворяют значения H_c, лежащие в интервале 20—50 кА/м. В дополнение к этому материал для магнитной записи должен обладать возможно более высокой остаточной намагниченностью и относительной стабильностью магнитных параметров при изменениях температуры. Сохранению записанной инофрмации способствует выпуклая, близкая к прямоугольной форма кривой размагничивания.

Основное применение в технике магнитной записи имеют ленты на *полимерной основе.* Такие ленты изготавливают нанесением магнитного лака на тонкую пленку полимера. *Магнитный лак* состоит из магнитного порошка, связующего вещества, летучего растворителя и различных добавок, способствующих смачиванию и разделению частиц порошка и уменьшению абразивности рабочего слоя. Содержание магнетика в жидком лаке составляет около 30—40% (по объему).

Подавляющее большинство магнитных лент изготавливают на основе полиэтилентерефталата (лавсана), обладающего высокой механической прочностью. Частицы магнитного порошка должны иметь сильно вытянутую, игольчатую форму. Ориентация этих частиц вдоль направления, в котором они будут намагничиваться при записи, — обязательное условие получения высококачественной ленты. Поэтому сразу после нанесения магнитного лака ленту помещают в сильное магнитное поле. Высушенную широкую пленку разрезают специальными дисковыми ножницами на ленты нужной ширины. В последнее время для выполнения этой ответственной операции иногда используют лазерные установки. Для устранения неровностей на поверхности рабочего слоя ленту подвергают каландрированию, т. е. пропускают ее между нагретыми полированными вальцами — каландрами.

В качестве магнитного компонента наиболее часто используют γ-Fe_2O_3 с мелкими однодоме́нными частицами. В стандартных лентах отечественного производства частицы магнитного порошка имеют среднюю длину около 1 мкм при диаметре порядка 0,1 мкм. Такой порошок γ-Fe_2O_3 (коричневого цвета) получают окислением магнетита

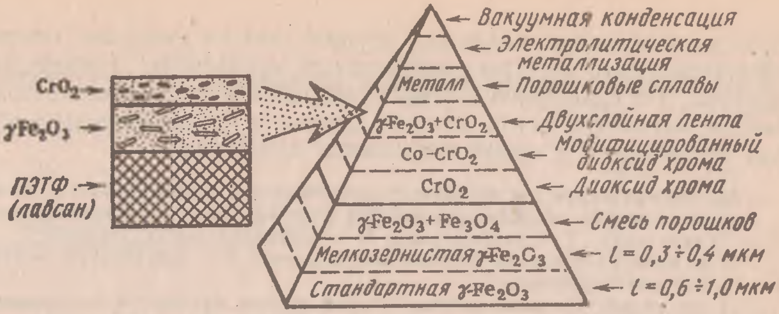


Рис. 10.20. Иерархия магнитных лент для записи звука (качественные показатели улучшаются от основания к вершине пирамиды)

Fe_3O_4 при его нагревании на воздухе до температуры около 250°С.

Чем равномернее толщина ферромагнитного слоя и мельче частицы порошка, тем меньше шумовой фон при воспроизведении записи. Поэтому ленты с рабочим слоем из мелкозернистой окиси железа с длиной частиц 0,3—0,4 мкм характеризуются более низким уровнем шумов. Дальнейшее уменьшение частиц порошка качества ленты не повышает. Добавка магнетита Fe_3O_4 к порошку γ-Fe_2O_3 позволяет получить материал с повышенной коэрцитивной силой.

Качественный скачок в технике магнитной записи произошел в результате использования магнитных лент с рабочим слоем на основе диоксида хрома CrO_2. Это соединение также обладает свойствами ферримагнетика и позволяет получать магнитоактивные слои с более высокой, чем у γ-Fe_2O_3, коэрцитивной силой и повышенной чувствительностью к высоким частотам. Преимуществом лент из диоксида хрома, имеющих черный цвет, является также малая электризуемость рабочего слоя.

В последние годы в СССР и за рубежом осваивается или уже освоено промышленное производство ряда новых разновидностей магнитных лент, отличающихся составом рабочего слоя. Некоторое представление об этих разработках дает «пирамида качества» материалов, показанная на рис. 10.20.

Лента с двойным магнитным слоем, состоящим из чередующихся окислов γ-Fe_2O_3 и CrO_2, сочетает достоинства, присущие хромоксидному носителю информации, с хорошим воспроизведением низкочастотного спектра, что свойственно лучшим пленкам с γ-Fe_2O_3. Благодаря малой общей толщине рабочего слоя и полимерной подложке такие ленты удобны для применения в диктофонах и микрокассетных магнитофонах.

Наилучшими магнитными свойствами, необходимыми для записи и воспроизведения информации, обладают ленты на полимерной основе с рабочим слоем из мельчайших частиц химически чистого железа или ферромагнитных сплавов. Использование их в компакт-кассетах позволяет воспроизводить диапазон частот от 10 до 27000 Гц при стандартной скорости протяжки ленты 4,76 см/с. Нанесение металлического

слоя на лавсановую подложку осуществляется методами химического восстановления, электроосаждения или испарением конденсацией в вакууме. По сравнению с феррооксидными материалами металлизированные магнитные ленты намного дороже и предназначены в основном для применения в профессиональной аппаратуре.

Магнитные ленты отечественного производства подразделяют и маркируют:

а) по основной области применения (первая буква в обозначении марки): А — звукозапись, Т — видеозапись, В — вычислительная техника;

б) по материалу основы (первая цифра марки): 2 — диацетат, 3 — триацетат, 4 — полиэтилентерефталат;

в) по общей толщине ленты (вторая цифра марки): 0 — толщина менее 10 мкм, 1 — от 10 до 15 мкм, 2 — от 15 до 20 мкм, 3 — от 20 до 30 мкм, 4 — от 30 до 40 мкм и т. д. Стандартными толщинами являются 18, 27 и 37 мкм. Третья и четвертая цифры марки указывают индекс технологической разработки. Цифра после тире характеризует ширину ленты (в мм), округленную до целого числа. Код ленты для студийной записи заканчивается буквой Р, а для любительской (бытовой) записи — буквой Б. Например, марка магнитной ленты А4205-3Б, широко применяемый в компакт-кассетах, имеет следующую расшифровку: лента для звукозаписи на лавсановой основе, толщиной 18 мкм, порядковый номер разработки 05, шириной 3,8 мм, предназначена для использования в бытовой аппаратуре.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как классифицируют магнитные материалы по свойствам и техническому назначению?
2. Какие магнитомягкие материалы имеют высокое значение магнитной проницаемости в слабых магнитных полях?
3. Каково влияние кремния на свойства электротехнической стали?
4. Чем различаются свойства высоконикелевого и низконикелевого пермаллоев? Какова природа этих различий?
5. Почему ферриты с высокой начальной магнитной проницаемостью обладают невысокой точкой Кюри?
6. Каковы частотные характеристики высокопроницаемых и низкопроницаемых ферритов?
7. В чем сходство и различие магнитных свойств ферритов и ферромагнетиков?
8. Каково строение магнитодиэлектриков и в каких целях они используются?
9. Какие магнитные материалы обладают прямоугольной петлей гистерезиса? Каково их основное применение?
10. Какие физические эффекты лежат в основе применения СВЧ-ферритов?
11. Какие материалы обладают сильно выраженной магнитострикцией? Приведите примеры практического использования этого явления.
12. Назовите важнейшие характеристики магнитотвердых материалов.
13. Как объясняется наличие высокой коэрцитивной силы у магнитотвердых сплавов на основе Al—Ni—Fe?
14. Каким образом создают текстуру в магнитах из феррита бария?
15. Какие физические принципы положены в основу магнитной записи и воспроизведения информации? Какие материалы используются для этих целей?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные физические свойства чистых элементарных металлов (при 20°С)

Металл	Плотность, Мг/м³	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha_l \cdot 10^6$, К⁻¹	Модуль упругости, ГПа	Удельное сопротивление, мкОм·м	Температурный коэффициент удельного сопротивления, $\alpha_\rho \times 10^3$, К⁻¹	Работа выхода, эВ	Абсолютная удельная термо-э. д. с., мкВ · К⁻¹	Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	Магнитные свойства
Алюминий	2,7	660	923	218	21,0	70,8	0,0265	4,1	4,25	—1,3	1,196	П
Барий	3,75	710	285	—	19,0	12,6	0,50	3,6	2,49	—	—	П
Бериллий	1,84	1280	1800	184	12	287	0,041	6,6	3,92	—3,0	0,03	Д
Ванадий	6,11	1900	503	31	8,3	147	0,248	3,6	4,12	+0,9	5,13	П
Висмут	9,80	271	126	8,4	13,3	34,1	1,16	4,2	4,4	—75,0	—	Д
Вольфрам	19,3	3400	142	167	4,4	407	0,055	5,0	4,54	+2,0	0,01	П
Гадолиний	7,89	1310	—	8,8	9,7	56,2	1,40	1,8	3,07	—	—	Ф18
Галлий	5,92	30	336	29,3	18,1	—	0,136	3,9	3,96	—	1,087	Д
Гафний	13,29	2220	138	22,0	5,9	78,3	0,351	3,8	3,53	+6,0	0,35	П
Железо	7,87	1540	453	73,3	10,7	211	0,097	6,25	4,31	+16,6	—	Ф769
Золото	19,30	1063	134	312	14,0	77,5	0,0225	3,95	4,3	+1,5	—	Д
Индий	7,30	156	239	72	28,4	10,5	0,090	4,9	3,8	—	3,405	Д
Иридий	22,4	2410	130	146	6,5	528	0,054	4,1	4,7	+1,0	0,14	П
Иттрий	4,47	1525	310	14,6	9,3	66,4	0,650	3,6	3,3	+0,6	—	П
Кадмий	8,65	321	231	92,8	29,0	62,3	0,074	4,2	4,1	+2,1	0,52	Д
Калий	0,862	63,5	754	97,0	83,3	—	0,065	5,8	2,22	—12	—	П
Кальций	1,53	851	650	98	18,5	19,6	0,04	4,0	2,8	—	—	П
Кобальт	8,85	1500	445	69,5	13,5	209	0,064	6,0	4,41	—20,1	—	Ф1131
Лантан	6,18	920	188	13,8	5,2	39	0,568	2,2	3,3	+2,0	4,9 (α — La)	П
Литий	0,533	180	3285	71	56	4,9	0,086	4,5	2,39	+12,2	—	П
Магний	1,74	651	1040	170	27	44,3	0,045	4,0	3,64	+4,5	—	П
Марганец	7,44	1244	477	66,7	22,3	198	1,85	1,0	3,83	—9,5	—	П
Медь	8,92	1083	386	406	16,6	129	0,0168	4,33	4,4	+1,8	—	Д
Молибден	10,2	2620	272	150	5,3	294	0,05	4,33	4,3	+6,3	0,93	П
Натрий	0,97	98	1220	134	72,0	10,0	0,042	5,5	2,35	—8,7	—	П
Никель	8,96	1453	440	75,5	13,2	196	0,068	6,7	4,50	—19,3	—	Ф358

Ниобий	8,57	2500	268	50	7,2	100	0,15	3,9	3,99	—0,7	9,2	П
Олово	7,29	232	226	63,1	23,0	54,0	0,113	4,5	4,38	—1,1	3,72	П
Осмий	22,5	3000	129	—	4,6	580	0,095	4,2	4,7	—4,0	0,71	П
Палладий	12,02	1550	243	70,7	9,5	121	0,108	3,6	4,8	—10,3	—	П
Платина	21,45	1770	134	71,1	9,5	170	0,0981	3,9	5,32	—5,1	—	П
Рений	21,02	3180	138	52	6,7	465	0,214	3,2	5,0	—7,5	1,70	П
Родий	12,48	1970	247	88	8,5	275	0,043	4,3	4,75	+1,6	—	П
Ртуть	13,5	—39	138	7,9	182,0	—	0,958	0,9	4,52	+8,1	4,153 (α-Hg)	Д
Рубидий	1,532	39	335	35,6	90	2,35	0,12	6,0	2,13	—8,2	—	П
Рутений	12,4	2250	239	—	9,1	472	0,075	4,5	4,6	—1,4	0,47	П
Свинец	11,34	327	130	35	28,3	15,7	0,190	4,2	4,0	—1,2	7,2	Д
Серебро	10,49	961	235	453	18,6	80,0	0,0150	4,1	4,3	+1,5	—	Д
Скандий	3,00	1540	545	11,3	11,4	—	0,66	2,46	3,3	—6,0	—	П
Стронций	2,63	770	737	—	21	16	0,227	4,0	2,35	—	—	П
Таллий	11,85	303	147	35	28	8	0,18	5,2	3,7	+0,4	2,39	Д
Тантал	16,6	3000	150	50	6,6	177	0,124	3,8	4,12	—2,5	4,5	П
Титан	4,52	1670	550	21,9	8,1	104	0,47	5,5	3,95	+4,5	0,39	П
Торий	11,6	1750	113	37	11,5	79,2	0,13	3,4	3,36	—3,0	1,37	П
Уран	19,05	1130	—	26,7	14,0	208	0,30	2,7	3,3	+8,3	0,7	П
Хром	7,19	1900	462	88,6	6,2	245	0,13	2,4	4,58	+18,0	—	А38
Цезий	1,90	28,5	220	18,4	97	1,8	0,19	5,03	1,93	+0,2	—	П
Церий	6,78	795	210	10,9	7,1	30	0,750	0,9	2,7	+4,4	—	П
Цинк	7,14	419	336	113	30,0	92,2	0,0592	4,1	4,25	+1,5	0,88	Д
Цирконий	6,5	1855	277	29,5	6,3	68,4	0,41	4,4	3,9	+5,2	0,55	П

Примечания: 1. В случае сверхпроводимости незаполненная графа означает, что сверхпроводимость не обнаружена. Другие графы не заполнены при отсутствии данных о соответствующих свойствах.

2. (К графе 11). Чтобы получить значение удельной термо-э. д. с. относительно меди, нужно из приводимого в таблице значения абсолютной удельной термо-э. д. с. данного металла алгебраически, т. е. с учетом знака, вычесть + 1,8 мкВ·К$^{-1}$. Термо-э. д. с. относительно платины получится путем алгебраического вычитания из абсолютной термо-э. д. с. значения — 5,1 мкВ·К$^{-1}$.

3. (К графе 13), П — парамагнитный, Д — диамагнитный, Ф — ферромагнитный, А — антиферромагнитный. Числа после букв «А» и «Ф» означают температуру магнитного разупорядочения (°С).

ЛИТЕРАТУРА

1. Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М. Электротехнические материалы. —Л.: Энергоатомиздат, 1985.
2. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.—М.: Наука, 1977.
3. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение/Пер. с англ. О. А. Алексеева.—М.: Атомиздат, 1975.
4. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. —М.: Металлургия, 1973.
5. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. —М.: Высшая школа, 1977.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела/Пер. с англ. под ред. А. А. Гусева. —М.: Наука, 1978.
7. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников/Под ред. В. М. Глазова. —М.: Высшая школа, 1982.
8. Преображенский. А. А. Магнитные материалы и элементы. —М.: Высшая школа, 1976.
9. Справочник по электротехническим материалам/Под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. —М.: Энергия, 1974, т. 1 и 2; 1976, т. 3.
10. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов.—М.: Энергоиздат, 1982.
11. Электрорадиоматериалы/Под ред. Б. М. Тареева. —М.: Высшая школа, 1978.

ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН, ПРИНЯТЫЕ В КНИГЕ

A — обменный интеграл, молярная (атомная) масса
a — ускорение, расстояние между атомами
a_0 — период кристаллической решетки
B — магнитная индукция
C — емкость, молярная теплоемкость
c — скорость электромагнитной волны в вакууме, удельная теплоемкость
D — электрическая индукция, коэффициент диффузии
d — плотность, пьезомодуль, ширина, диаметр
E — напряженность электрического поля
E_c — коэрцитивная сила
$E_{пр}$ — электрическая прочность
e — заряд электрона, мгновенное значение э. д. с.
F — сила, функция распределения
f — частота
g — скорость генерации носителей заряда
H — напряженность магнитного поля
H_c — коэрцитивная сила
h — постоянная Планка [$\hbar = h/(2\pi)$], толщина
I — постоянное, эффективное значение тока
i — мгновенное значение тока
J — плотность тока
$J_м$ — намагниченность
K — константа магнитной анизотропии
k — постоянная Больцмана, волновое число
$k_м$ — магнитная восприимчивость
$k_{упр}$ — коэффициент упругой связи
L — индуктивность, диффузионная длина
L_0 — число Лоренца
l — длина, расстояние
$\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега носителя заряда
M — магнитный момент
m — масса
m^* — эффективная масса носителя заряда
N — число частиц, концентрация примесей, эффективная плотность состояний
N_0 — число Авогадро
n — концентрация электронов, показатель преломления, степень полимеризации
n_0 — равновесная концентрация электронов
P — поляризованность, импульс
$P_а$ — диэлектрические потери (активная мощность)
$P_г$ — потери на гистерезис
$P_т$ — потери на вихревые токи
p — концентрация дырок, удельные потери, электрический (дипольный) момент, давление, пироэлектрический коэффициент
p_0 — равновесная концентрация дырок
Q — заряд, добротность
q — элементарный заряд
R — активное сопротивление, коэффициент отражения, универсальная газовая постоянная
R_H — коэффициент Холла
$R_\square$ — сопротивление квадрата поверхности
r — скорость рекомбинации, активное сопротивление, радиус
S — площадь, сечение рассеяния носителей заряда
T — температура
t — время

U — разность потенциалов, электрическое напряжение
$U_{пр}$ — пробивное напряжение
u — скорость теплового движения
V — объем
v — скорость дрейфа
x — мольная (атомная) доля компонента, реактивное сопротивление, электроотрицательность
Z — относительный заряд ядра, номер элемента
α — показатель поглощения, температурный коэффициент (индекс определяет величину)
β — коэффициент импульса
γ — удельная проводимость
Δ — глубина проникновения поля
2Δ — энергетическая щель у сверхпроводников
$\Delta Э$ — ширина запрещенной зоны
$\Delta Э_а$ — энергия ионизации акцепторов
$\Delta Э_д$ — энергия ионизации доноров
$\Delta\gamma$ — фотопроводимость
ΔH_- — ширина линии ферромагнитного резонанса
δ — угол диэлектрических потерь, толщина
$\delta_м$ — угол магнитных потерь
ε — относительная диэлектрическая проницаемость
ε_0 — электрическая постоянная
$\tilde{\varepsilon}$ — комплексная диэлектрическая проницаемость
ε'' — коэффициент диэлектрических потерь
η — квантовый выход, коэффициент выпуклости кривой размагничивания
θ — объемная концентрация, характеристическая температура
λ — длина волны
λ_s — константа магнитострикции
$\lambda_т$ — удельная теплопроводность
μ — относительная магнитная проницаемость, подвижность носителей заряда
μ_0 — магнитная постоянная
$\tilde{\mu}$ — комплексная магнитная проницаемость
μ'' — вязкая магнитная проницаемость
ν — частота
Π — периметр
ρ — удельное сопротивление
ρ_S — удельное поверхностное сопротивление
σ — механическое напряжение, предел прочности (индекс ставят в соответствии с видом деформации); коэффициент теплопередачи
τ — время жизни носителей заряда
τ_0 — время свободного пробега носителей заряда, время релаксации (постоянная времени)
Φ — магнитный поток
φ — угол сдвига фаз, коэффициент сопротивления по давлению, потенциал
χ — работа выхода электрона, диэлектрическая восприимчивость
ω — угловая частота
$Э$ — энергия
$Э_F$ — энергия (уровень) Ферми

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активаторы люминесценции 120, 176, 290—292
Алмаз 18, 21—22, 134, 191
Алмазоподобные полупроводники 134
Альсифер 332, 343
Алюмель 73—74
Алюминий 38, 48, 60—63
Алюминоксид 255—256
Антимонид индия 106, 119, 160, 161, 163, 168
Антисегнетоэлектрики 268
Антиферромагнетики 299, 302
Арсенид галлия 109, 130, 131, 160, 161, 163, 164, 167, 168
Арсенид индия 119, 160, 161, 163, 168

Бакелит 238
Бариевый феррит 354
Брокерит 256

Вариконд 270
Вернейля метод 294
Вольфрам 51, 57, 75—76, 77, 80
Выращивание монокристаллов 143, 149—150, 166, 276, 294, 348

Германий 13, 22, 94, 97, 113, 114, 134, 135—144
Гетинакс 210, 240
Гранат иттрий-алюминиевый 291, 294
— иттрий-железистый 321, 374—348
Графит 18, 21, 86

Диамагнетики 297—298
Домены 262—263, 300, 303—304, 322
— цилиндрические магнитные 322—323

Железо 37, 57, 82—84, 304—305, 310, 311, 327—328
— карбонильное 327—328, 343
Жидкие кристаллы 283—289

Золото 37, 80—81
Зонная плавка 142
— — бестигельная 150

Индексы Миллера 16
Интерметаллические соединения 68

Капрон 189, 210, 236, 237
Карбид кремния 156—159
Кварц 189, 199, 275
Керамика 252
— установочная 254—258
— конденсаторная 258—259
Керметы 88
Кобальт 84, 304—305, 310, 311
Ковар 85
Компаунды 240
— эпоксидные 189, 210, 241—242
Константан 71—74
Контактолы 87—88
Копель 73—74
Корунд 189, 192, 210, 292
Кремний 13, 22, 94, 96, 97, 134, 137, 144—156
Кремнийорганические соединения 189, 210, 231
Кремния диоксид 152—153
Кремния нитрид 154

Лазерные материалы 289—294
Люминофоры 119

Магнетит 339, 357
Магнитные ленты 356—358
Магнитодиэлектрики 341—344
Магнитомягкие материалы 325, 326—327
Магнитострикционные материалы 348—349
Магнитотвердые материалы 325, 349—356
Манганин 71
Медноникелевые сплавы 43, 71
Медь 37, 38, 41, 48, 56—60, 73—74
Молибден 51, 75, 76—77

Наполнитель 238, 353
Никель 37, 57, 84, 304, 310, 311, 348
Ниобат лития 266, 272, 273, 276, 280

Ниобий 68, 75, 79
Нитрид галлия 160, 161, 162, 164—165
Нитрид кремния 154

Оксидные проводящие материалы 88—89
Олово 18, 65, 67, 134
Ортоферриты 322
Отвердитель 242

Палладий 82
Парамагнетики 298—299
Пермаллой 309, 330—332, 343, 346
Пироэлектрики 280
Пластики слоистые 239—240
Пластификатор 236
Пластмассы композиционные 237—239
Платина 74, 81—82
Платинородий 73—74
Пленки резистивные 51, 73, 78—80
Полиамиды 210, 236
Поливинилхлорид 235, 237
Поликонденсация 228
Поликор 256
Полимеризация 227
Полиморфизм 18
Полистирол 191, 228, 232—233, 235
Политетрафторэтилен 233—234, 282
Политипизм 157
Полиэтилен 227—228, 229, 232, 235
Полиэтилентерефталат 236, 237, 282
Припои 85
Пьезокерамика 277
Пьезоэлектрики 275—278

Радиофарфор 254
Рений 51, 77, 79—80
Рубин 292, 294
Рутил 189, 192, 258

Сверхпроводящие материалы 67—70
Световоды 249
Сегнетова соль 266, 268, 276
Сегнетокерамика конденсаторная 269—270
— пьезоэлектрическая 277
Сегнетоэлектрики 262—273
Селен 134, 137
Серебро 37, 48, 81
Ситаллы 250—252
Смола анилино-формальдегидная 239
— феноло-формальдегидная 238
— эпоксидная 241—242
Соединения полупроводниковые типа $A^{III}B^{V}$ 134, 159—168
— — типа $A^{II}B^{VI}$ 134, 173—178
— — типа $A^{IV}B^{VI}$ 178—180
Сталь электротехническая 83, 328—330
Стеатит 257
Стекло 19, 210, 243
— изоляторное 247
— кварцевое 149—150, 244—245
— лазерное 247, 291
— электровакуумное 247
Стекловолокно 248
Стеклоуглерод 87
Сульфат лития 276, 279
Сульфид кадмия 119, 173, 175, 177
Сульфид цинка 121, 173, 176

Тантал 75, 77—79
Танталат лития 276, 280
Твердые растворы полупроводниковых соединений 169—173, 179—180
— — ферритов 334—336
Теллурид кадмия 173, 176
Теллурид ртути 173
Тиконды 258
— термокомпенсированные 259
Титанат бария 259, 263, 265, 266, 267—268, 269, 270
— кальция 189, 192, 258
Триглицинсульфат 266, 268, 279, 280

Углерод 87
— пиролитический 87
Ультрафарфор 255

Фарфор 254
Ферримагнетики 300, 316—321
Ферриты 316, 333—341
— для устройств СВЧ 346—348
— магнитомягкие 334—341
— — марганец-цинковые 334, 336, 337, 338, 339, 341
— — никель-цинковые 334—336, 337, 338, 339
— магнитострикционные 348—349
— магнитотвердые 354—355
— с ППГ 344—346
Феррогранат 320—321, 323, 339
— иттрия 321, 347—348
Ферромагнетики 299, 302
Флюорит 291
Флюсы 85—86
Фосфид галлия 160, 161, 164—165
Фосфид индия 160, 161, 173

Хром 57, 79
Хромель 73—74
Хромоникелевые сплавы 72

Цельзиан 257
Цилиндрические магнитные домены 322—323

Шеелит 75, 291
Шпинель 316—318

Электреты 281—283
Эпитаксия 151, 167, 171

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Введение 5

Глава 1. Основные сведения о материалах электронной техники . . 7
§ 1.1. Классификация материалов 7
§ 1.2. Виды химической связи 9
§ 1.3. Особенности строения твердых тел 15
§ 1.4. Элементы зонной теории твердого тела 19

Глава 2. Физические процессы в проводниках и их свойства . . . 27
§ 2.1. Общие сведения о проводниках 27
§ 2.2. Физическая природа электропроводности металлов . . . 28
§ 2.3. Температурная зависимость удельного сопротивления металлических проводников 35
§ 2.4. Влияние примесей и других структурных дефектов на удельное сопротивление металлов 39
§ 2.5. Электрические свойства металлических сплавов 42
§ 2.6. Сопротивление проводников на высоких частотах . . . 45
§ 2.7. Сопротивление тонких металлических пленок. Размерные эффекты 48
§ 2.8. Контактные явления и термоэлектродвижущая сила . . . 52

Глава 3. Проводниковые материалы 56
§ 3.1. Классификация проводниковых материалов 56
§ 3.2. Материалы высокой проводимости 56
§ 3.3. Сверхпроводящие металлы и сплавы 63
§ 3.4. Сплавы высокого сопротивления и сплавы для термопар . . 70
§ 3.5. Металлы и сплавы различного назначения 74
§ 3.6. Неметаллические проводящие материалы 86

Глава 4. Физические процессы в полупроводниках и их свойства . . 90
§ 4.1. Собственные и примесные полупроводники. Основные и неосновные носители заряда 91
§ 4.2. Температурная зависимость концентрации носителей заряда 98
§ 4.3. Механизмы рассеяния и подвижность носителей заряда в полупроводниках 101
§ 4.4. Температурная зависимость удельной проводимости полупроводников 104
§ 4.5. Неравновесные носители заряда и механизмы рекомбинации 106
§ 4.6. Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках 111
§ 4.7. Термоэлектрические явления и эффект Холла в полупроводник 122
§ 4.8. Электропроводность полупроводников в сильном электрическом поле 126

Глава 5. Полупроводниковые материалы 133
§ 5.1. Классификация полупроводниковых материалов . . . 133
§ 5.2. Германий 135
§ 5.3. Кремний 144
§ 5.4. Карбид кремния 156
§ 5.5. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{V}$ 159
§ 5.6. Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^{V}$ 169
§ 5.7. Полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ 173
§ 5.8. Полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ 178

Глава 6. Физические процессы в диэлектриках и их свойства . . . 182
§ 6.1. Поляризация диэлектриков 182
§ 6.2. Токи смещения и электропроводность диэлектриков . . . 193
§ 6.3. Потери в диэлектриках 200
§ 6.4. Пробой диэлектриков 211

Глава 7. Пассивные диэлектрики 225
§ 7.1. Классификация диэлектриков 225
§ 7.2. Основные сведения о строении и свойствах полимеров . . 227
§ 7.3. Линейные полимеры 232
§ 7.4. Композиционные порошковые пластмассы и слоистые пластики 237
§ 7.5. Электроизоляционные компаунды 240
§ 7.6. Неорганические стекла 243
§ 7.7. Ситаллы 250
§ 7.8. Керамика 252

Глава 8. Активные диэлектрики 261
§ 8.1. Классификация активных диэлектриков 261
§ 8.2. Сегнетоэлектрики 262
§ 8.3. Пьезоэлектрики 273
§ 8.4. Пироэлектрики 278
§ 8.5. Электреты 281
§ 8.6. Жидкие кристаллы 283
§ 8.7. Материалы для твердотельных лазеров 289

Глава 9. Физические процессы в магнитных материалах и их свойства 296
§ 9.1. Общие сведения о магнетизме 296
§ 9.2. Классификация веществ по магнитным свойствам . . . 297
§ 9.3. Природа ферромагнитного состояния 300
§ 9.4. Процессы при намагничивании ферромагнетиков . . . 304
§ 9.5. Влияние температуры на магнитные свойства ферромагнетиков 309
§ 9.6. Поведение ферримагнетиков в переменных магнитных полях 311
§ 9.7. Особенности ферримагнетиков 316
§ 9.8. Доменные структуры в тонких магнитных пленках . . 322

Глава 10. Магнитные материалы 325
§ 10.1. Классификация магнитных материалов 325
§ 10.2. Магнитомягкие материалы для постоянных и низкочастотных магнитных полей 326
§ 10.3. Магнитомягкие высокочастотные материалы 333
§ 10.4. Магнитные материалы специализированного назначения. . 344
§ 10.5. Магнитотвердые материалы 349

Приложение 359
Литература 360
Обозначения основных величин, принятые в книге 362
Предметный указатель 364